Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

VIII

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ТРУДЫ
БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

VIII

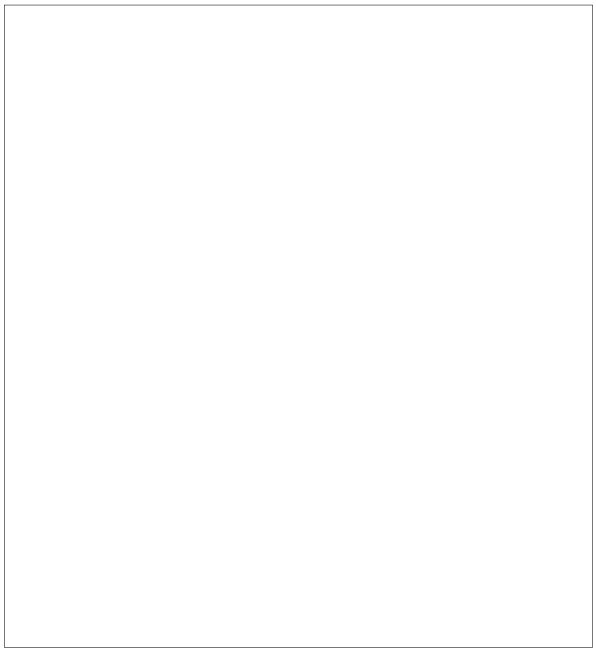
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE
DE L'ACADEMIE DES SCIENCES DE L'URSS

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1946 ЛЕНИНГРАД

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР А. П. Виноградов



STAT

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

СОДЕРЖАНИЕ

1. Л. С. Селиванов. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома 5
2. Д. П. Малюга. К геохимии рассеянных никели и кобальта в биосфере . . 73
3. Т. Ф. Боровик-Романова. Рубидий в биосфере 143
4. В. М. Ратынский. Германий в углях 181
5. Т. А. Глебович. Бор в море 225

SOMMAIRE

1. L. Selivanov. Le géochemie et biogéochemie du brome disperse 5
2. D. Maluga. Sur la géochemie du nickel et cobalt disperse dans la biosphère . . . 73
3. T. Borovik-Romanova. Le rubidium dans la biosphère 143
4. W. Ratinsky. Le germanium dans les charbons de Terre 181
5. T. Glebovitch. Le bore dans la mer 225

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VIII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VIII

Д. С. СЕЛИВАНОВ

ГЕОХИМИЯ И БИОГЕОХИМИЯ РАССЕЯННОГО БРОМА

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

От редактора 6
Предисловие автора 7
I. Введение 9
II. Методы определения малых количеств хлора, брома и иода. 10
III. Бром и другие галоиды в воздухе и атмосферных осадках. 23
IV. Бром в пресных и соленых водах суши. 40
V. Бром в водах и торфах заболоченных районов. 49
VI. Бром в наземных и пресноводных растениях 55
VII. Бром в море. 65
Литература 68

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ОТ РЕДАКТОРА

Лев Сергеевич Селиванов в первые же дни Отечественной войны ушел на фронт военным инженером. Славный патриот, он сражался в рядах действующей армии. Со времени Сталинградской битвы связь с Л. С. Селивановым была потеряна. Его видели друзья в последний раз около города Калач.

Талантливый молодой ученый Лев Сергеевич Селиванов последние годы в полном смысле слова посвятил себя исследованию геохимии брома и других галогенов. Вследствие сложности метода определения малых количеств брома, в науке отсутствовали какие-либо данные в этом направлении. Геохимия брома, особенно находящегося в рассеянии, была неизвестна.

Л. С. Селиванов опубликовал свою первую работу «Геохимия и биогеохимия брома» ст. 1, 2 и 3-ю в т. V настоящих «Трудов», 1939 г., и ст. 4 в т. VII, 1944 г.; затем работу о содержании брома в магматических породах — в ДАН СССР (т. XXVIII, 9, 820, 1940) и «Бром в вулканических инкрустациях и возгонах» — в Бюллетенях Вулканологической станции АН СССР.

Печатаемые здесь работы Л. С. Селиванова, являющиеся дальнейшим развитием его превосходных исследований по брому, были выполнены к 1941 г.

К нашему сожалению, этот труд не был закончен. Л. С. Селиванов не дал, в частности, заключительной главы к своим работам. Он не успел подытожить свои работы по геохимии брома в виде картины путей миграций брома в пределах земной коры. Но каждый геохимик в той или иной степени это может сделать, воспользовавшись огромным материалом по брому, полученным Л. С. Селивановым.

Интерес к геохимии, биогеохимии и биохимии брома сейчас особенно возрос. Придавая работе Л. С. Селиванова — точного химика и прекрасного естествоиспытателя — большое значение, мы решили опубликовать работу Л. С. Селиванова, не дожидаясь, когда она будет полностью завершена.

А. Виноградов

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Бром является одним из элементов, геохимия и биогеохимия которого до последнего времени была полна темных мест. Основной причиной этого явилась, повидимому, с одной стороны, недостаточная разработанность методов определения малых количеств этого элемента и, с другой, незаинтересованность практиков различных специальностей в более близком знакомстве с его миграцией и поведением в различных условиях. Все это привело к тому, что работы по нахождению и определению брома в различных объектах, результаты которых достаточно надежны, начали появляться лишь за последние 10—20 лет, а сколько-нибудь широкое освещение геохимии брома отсутствует до сих пор, так как имеющиеся в настоящее время работы, полностью или частично посвященные этому вопросу, либо односторонни, благодаря недостатку данных, либо ограничиваются простым изложением имеющегося материала без всякой попытки его геохимической обработки.

Создавшееся положение побудило Биогеохимическую лабораторию АН СССР поставить в плане своих работ специальное изучение геохимии и биогеохимии брома, которое проводилось в течение ряда лет автором настоящего труда под руководством акад. В. И. Вернадского и проф. А. П. Виноградова.

В предлагаемой работе сведены данные, полученные при этом, пополненные литературными материалами, имеющими отношение к поставленной задаче.

Желая дать очерк геохимии брома, мы, тем не менее, не ставили своей задачей охватить весь без исключения имеющийся в этом направлении материал. Так, в нашей сводке почти отсутствуют данные по минеральным водам, мы почти не останавливаемся также на вопросе о нахождении брома в морских организмах — задаче, впрочем, уже выполненной А. П. Виноградовым. В заключительной главе, посвященной общим геохимическим выводам, мы, однако, учитываем и эти материалы, которые нашли там должное отражение.

Как будет видно из дальнейшего, геохимия брома часто отождествлялась с геохимией хлора. Наше убеждение таково, что этот вывод в значительной мере является следствием недостаточности данных по истории брома в земной коре. Ближайшее исследование показало, что бром обладает в своей геохимической истории рядом специфических, часто только ему присущих свойств. В своей работе мы постоянно стремились выявить и оттенить их, так как именно в них следует искать особенности геохимии брома, отличающие его от его соседей по периодической системе. Вместе с тем мы постоянно стремились изучать геохимию брома в тесной связи с геохимией других элементов, в особенности хлора и иода, с каждым из которых бром, несомненно, имеет также и общие свойства. Мы надеялись, таким образом, получить более ясную картину геохимии всей этой подгруппы периодической системы, чем это было до сих пор, чему в значительной степени способствовало обобщение материала, имеющегося для брома.

В заключение мы считаем своим долгом выразить искреннюю благодарность акад. В. И. Вернадскому и А. П. Виноградову, помогшим нам своими ценными советами и указаниями в проведении настоящей работы.

———

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

I. ВВЕДЕНИЕ

Геохимия брома в противоположность многим другим, даже еще менее распространенным элементам, до сих пор отличается своей неизученностью. Нет никакого сомнения, что это явление вызвано в значительной мере тем обстоятельством, что до настоящего времени мы не знаем с достоверностью ни одного крупного, практически важного явления, которое было бы связано с той или иной стороной его гео- или биогеохимической миграции. Прекрасным примером, иллюстрирующим это положение, может послужить геохимия рассеянных фтора и иода, участие которых в различных эндемических заболеваниях (крапчатость эмали для фтора и зоб для иода) послужило в свое время мощным толчком для выработки необходимых аналитических методик и к накоплению богатого фактического материала. Иначе обстояло дело с бромом. Будучи открыт вскоре после иода M. Balard—в 1826 г., он принимался, а отчасти принимается еще и до сих пор, за простого спутника хлора, с которым он, впрочем, действительно имеет много общего. Малая распространенность брома в природе вместе с методическими затруднениями в его обнаружении и, тем более, в количественном определении долгое время являлась препятствием для познания его специфических свойств. Характерно, что даже в морской воде, где содержание брома достигает $6 \cdot 10^{-3}\%$, он был впервые точно определен только в 80-х годах прошлого столетия — см. работы E. Berglung (1885), так как единичные работы, все же появлявшиеся время от времени, далеко не давали для этого достаточного материала. Единственным исключением в этом отношении явились работы E. Marchand (1850, 1858), которому удалось еще в 60-х годах прошлого столетия обнаружить рассеянный бром в ряде объектов — в пресных водах различного происхождения,— однако даже и эти скудные данные считались недостаточно убедительными для его современников (Ad. Chatin, 1864) и не были в дальнейшем использованы. Наряду с работами E. Marchand время от времени появлялись отдельные указания на нахождение брома в самых разнообразных объектах. Бром был обнаружен в некоторых минералах, в морских и наземных организмах, в каменном угле, в продуктах вулканического происхождения, в водах источников и соляных водоемов и в других объектах. Однако только в конце прошлого столетия, а главным образом в девятисотых годах и позднее, начали появляться работы, более подробно останавливающиеся на нахождении малых количеств брома в животных организмах и в отдельных органах их. Вместе с тем появились точные методы для определения малых количеств брома, некоторые из которых применяются и в настоящее время (например, метод отгона, разработанный еще E. Berglund, 1885). Наконец, за последние 20 лет появилось множество работ, в которых сообщаются определения брома в органах животных (Damien, 1920; Neufeld, 1936), в растениях, породах, пищевых продуктах и во многих других объектах. Большая часть этих исследований ставила перед собой задачу нахождения нормального содержания брома в указанных объектах, а также поисков физиологической функции брома в организме. Какова бы ни была окончательная цель всех этих работ, они все же повели к накоплению обширного, хотя, с точки зрения геохимии, одностороннего материала по нахождению брома в различных объектах. Начиная с 1935 г., специальное гео- и биогеохимическое изучение брома было

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

начато Биогеохимической лабораторией АН СССР. Результаты проведенной работы изложены в ряде статей за период 1935—1941 гг. Основным выводом из них можно считать положение о своеобразных геохимических особенностях брома, отличных от соответствующих свойств как хлора, так и иода, в силу чего бром характеризуется собственными путями миграции в земной коре.

Настоящий труд содержит изложение материалов, полученных нами в Биогеохимической лаборатории при работе над геохимией рассеянного брома. Мы не ставим здесь перед собой задачи дать полный обзор всей имеющейся по рассеянному брому литературы и ограничимся в основном результатами собственных исследований, привлекая литературный материал лишь по мере надобности. С другой стороны, в обзор включены данные геохимии других элементов — хлора и иода, поскольку это необходимо для проводимого в нем сравнительного геохимического изучения брома. Многие данные по обоим галоидам получены нами лично. Ниже мы остановимся также на подробном изложении использованных нами методик для определения мелких количеств хлора и брома. Поскольку дело касается последнего, это будет сделано нами впервые.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ХЛОРА, БРОМА И ИОДА

Ниже мы остановимся главным образом на методах определения малых количеств брома, над которыми лично много работали. При определении хлора и иода, напротив, использованы уже описанные методы.

Наибольшее затруднение при анализе микроэлементов представляет, как известно, приготовление достаточно чистых реактивов, не содержащих подлежащего определению микроэлемента. В данном случае задача была осложнена тем, что иногда (при анализе воздуха) нужен был реактив, очищенный одновременно от хлора, брома и иода. Если для последнего методы очистки необходимых реактивов уже разработаны и описаны (Fellenberg, 1926), то в отношении брома и хлора мы столкнулись с необходимостью провести всю работу заново, так как в литературе не удалось найти необходимых указаний. Дадим поэтому описание разработанных нами для этой цели методов.

1. Очистка реактивов

Поташ и едкий калий. Все исследованные нами препараты K_2CO_3, а также KOH различного происхождения содержали большее или меньшее количество брома. Исследуя некоторые из них, мы получили следующие цифры:

Калий углекислый, технический. 1 г содержал	155	γ Br, т. е.	$1.55 \cdot 10^{-2}$ % Br
» » Kahlbaum; zur Analyse mit Garant.	1.31	» » » »	$1.31 \cdot 10^{-1}$ % »
Калий едкий, ч. д/ан	13.7	» » » »	$1.37 \cdot 10^{-3}$ % »
» » Kahlbaum, reinst. » » »	0.68	» » » »	$6.8 \cdot 10^{-2}$ % »

Ни один из этих реактивов не может быть использован во всех случаях без очистки, потому что даже чистейший кальбаумовский едкий калий всегда содержит заметное количество брома. Так как методы очистки и поташа и едкого калия от иода, предложенные Th. Fellenberg, несмотря на химическую близость брома к иоду, не дают возможности очистить эти реактивы также и от брома (вследствие меньшей растворимости бромидов в спирту и большей величины произведения растворимости AgBr), мы применили для этой цели следующие приемы, из которых один (очистка Ag_2CO_3) является видоизменением метода, предложенного Th. Fellenberg.

1. Очистка поташа посредством углекислого серебра (видоизменение метода Th. Fellenberg). Судя по величине произведения растворимости AgBr, очистка поташа от брома посредством карбоната серебра, аналогично тому, как это делается для иода, должна была бы дать

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

хорошие результаты. На деле, однако, в насыщенном растворе поташа растворимость бромида серебра довольно высока, и получить препарат, достаточно чистый от брома, таким методом не удается. Работа по Fellenberg неудобна также по следующим причинам: 1) осадок карбоната серебра вместе с выпавшими галоидными его соединениями, вследствие большой вязкости насыщенного раствора поташа, с большим трудом отделяется от него фильтрованием; 2) выделение серебряных солей из насыщенного раствора поташа требует значительного промежутка времени.

Эти и ряд других неудобств заставили нас перейти к работе с разведенным раствором K_2CO_3, тем более, что очистка его от брома была при этом более совершена. Мы поступали следующим образом: 225 г технического, предварительно прокаленного поташа (содержавшего $n \cdot 10^{-2}\%$ Br) растворяются в трех литрах воды и подвергаются после этого предварительной очистке фильтрованием. В полученный раствор вносится избыток углекислого серебра, полученного осаждением $AgNO_3$ поташом или содой и тщательно отмытого от иона NO_3'. Раствор поташа вместе с взвесью Ag_2CO_3 кипятится в течение 30—40 мин., после чего оставляется на сутки до полного осаждения серебряных солей. После стояния раствор фильтруется через гладкий фильтр, прозрачный фильтрат упаривается досуха, полученный K_2CO_3 прокаливается. Если приготовленный таким образом K_2CO_3 при растворении дает окрашенный осадок (что может случиться с техническим поташом), то последний отфильтровывается, раствор вновь упаривается, потом прокаливается. Полученный таким образом поташ обычно достаточно чист, содержит 0.7—0.8 г Br и может применяться в ряде случаев. Повидимому, указанная степень чистоты является пределом, которого можно достичь подобной обработкой. Дальнейшая очистка может быть осуществлена лишь еще бо́льшим разведением раствора, что уже является существенным осложнением работы. По данным Е. В. Менжинской, таким же путем можно получить поташ, свободный от иода.

2. Очистка поташа посредством перевеления его в щавелевокислый калий. Основное затруднение при очистке поташа обычными химическими методами заключается в невозможности его перекристаллизации. Ввиду этого было бы очень ценно получить из поташа такое соединение калия, которое легко кристаллизовалось бы и могло бы быть вновь легко переведено в поташ. К числу таких соединений относятся щавелевокислый, кислый и винокислый калий, из которых последний используется в препаративной химии для получения чистого K_2CO_3 (Карякин, 1936). Мы в своей работе применили для этой же цели оксалат калия. Принцип очистки поташа переведением его в щавелевокислый калий основан на легкости очистки последнего перекристаллизацией, после чего очищенная соль вновь переводится посредством прокаливания в поташ. Мы поступали следующим образом. Раствор щавелевой кислоты осторожно нейтрализуется едким кали или поташом. По окончании реакции добавляется небольшой избыток щавелевой кислоты (по лакмусу), полученный раствор фильтруется и упаривается до начала выпадения кристаллов оксалата. К горячему раствору осторожно приливается половинный объем этилового спирта (для того чтобы понизить растворимость $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$), раствор с выпавшим осадком отфильтровывают на бюхнеровской воронке, соль промывают дважды небольшим количеством спирта и вновь перекристаллизовывают. Перекристаллизация повторяется два и более раз в зависимости от чистоты исходного поташа или едкого кали. Полученный очищенный оксалат калия подсушивается и помещается (лучше в платиновой чашке) в холодный муфель, температура которого постепенно повышается до 600—650°. После двух-трехчасового прокаливания при этой температуре переход оксалата в поташ закончен, и последний готов к употреблению. При прокаливании необходимо соблюдать указанный термический режим, так как в противном случае образуется большое количество загрязняющего реактив угля. В случае, если образования последнего не удается полностью избежать, уголь может быть удален дальнейшим сильным длительным прокаливанием. (Остерегаться выделяющейся окиси

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

углерода!). Описанным методом легко получить поташ, содержащий 0.07—0.08 γ/г Br. т. е. $7-8\cdot10^{-6}$ % его; этот продукт может быть использован почти во всех случаях.

Поташ, приготовленный из оксалата калия, при условии достаточного числа перекристаллизаций, получается свободным не только от брома, но и от иода. Очистка от последнего достигается при этом с меньшей затратой труда и времени, по сравнению с обычно применяемым методом Fellenberg (экстракция спиртом). Для иллюстрации эффективности очистки перекристаллизацией приводим следующие данные, полученные нами при очистке сильно загрязненного поташа:

Исходный поташ содержал в 1 г	287 γ Br и 7.8 γ J
Поташ, полученный из трижды перекристаллизованного оксалата, содержал в 1 г	1.68 » » » 0.14 » »
Поташ, полученный из 5 раз перекристаллизованного оксалата, содержал в 1 г	0.37 » » » 0.1 » »[1]

3. Очистка едкого кали электролитическим путем. При анализе воздуха мы столкнулись с необходимостью получения едкого кали, свободного одновременно от хлора, брома и иода. Даже наиболее чистые реактивы (включая и металлический калий) не удовлетворяли этому условию, а известные нам методы очистки едкого кали не дали положительного результата. Мы решили прибегнуть тогда к электролитическому методу очистки,

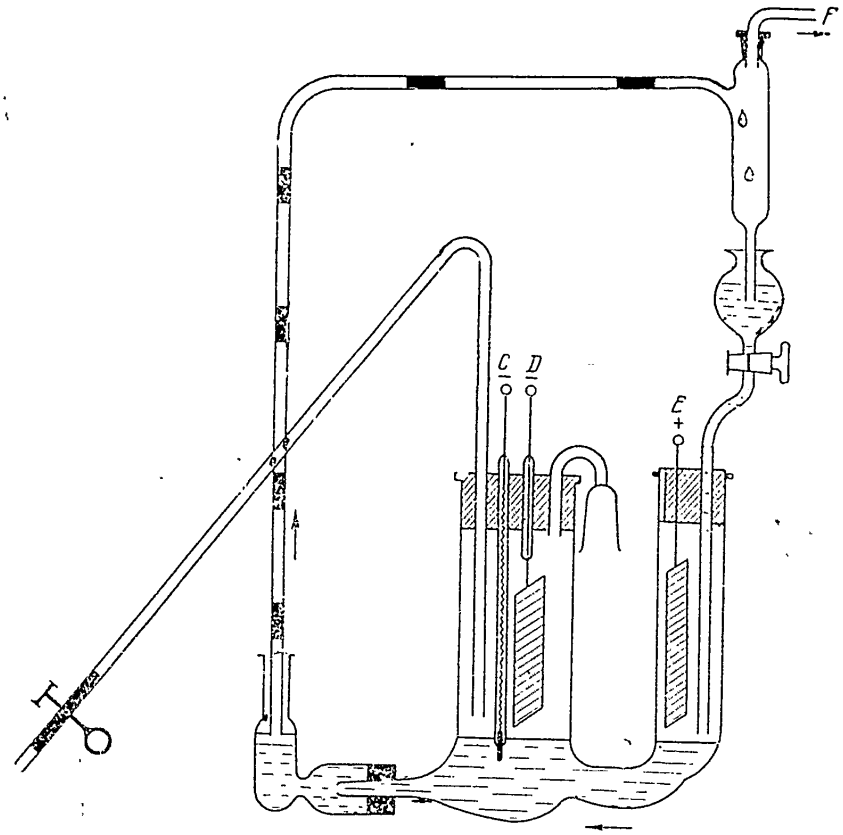


Рис. 1. Электролизер для получения свободных от иода щелочей

использовав установку, описанную W. Jorissen и H. Filippo (1910) и несколько видоизмененную П. Н. Пазеем. Таким же образом производил очистку KOH от иода C. Harvey (1935). Мы поступали следующим образом.

[1] В 5 г K_2CO_3 не удалось обнаружить иода.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

В прибор, изображенный на рис. 1, наливалась ртуть. Правое колено прибора заполнялось 100 мл концентрированного раствора едкого кали, подлежащего очистке, в левое колено наливались 200 мл дважды перегнанной (второй раз с небольшим количеством K_2CO_3 и $KMnO_4$) воды. Оба колена закрываются стеклянными колпачками, погруженными в воду или ртуть (запор для предупреждения загрязнений из воздуха). Через колпачок проходит электрод *C*, оканчивающийся платиновой проволочкой, погруженной в ртуть, налитую на дне прибора, и электрод *D*, сделанный из железной или никелевой проволоки, не доходящий до поверхности ртути на 1—1.5 см. Через другой колпачок проходит электрод *E*, приготовленный из платиновой жести. В качестве источника тока мы пользовались двумя купроксами, соединенными последовательно и дающими вместе 4V. Электроды *C* и *D* соединялись с отрицательным полюсом (последний через реостат на 5—10 Ω), электрод *E* — с положительным. Трубка *F* соединяется с сосущим водоструйным насосом. Собранный и заряженный таким образом прибор готов к работе. Принцип работы прибора основан на том, что металлический калий, выделяющийся при электролизе, на ртутной поверхности правого колена образует амальгаму, переводящуюся вместе со ртутью в левое колено, где, растворяясь в воде, образует KOH, уже свободный от примеси галоидов и других анионов. Процесс растворения ускоряется потенциалом, наложенным на электрод *D*. Циркуляция ртути осуществляется посредством водоструйного насоса, соединенного с прибором через трубку *F*. Едкий калий, накапливающийся постепенно в трубке *G*, время от времени смывается несколькими каплями воды, пущенными в трубку *H*. Напряжение на электроде *D*, регулируемое реостатом, должно быть таково, чтобы поверхность ртути в левом колене в течение всей работы оставалась свободной от окислов ртути.

Посредством этого прибора легко получить раствор KOH концентрацией до 30% и совершенно (в пределах чувствительности методов) не содержащий хлора, брома и иода. В случае надобности едкий калий может быть легко переведен в столь же чистый поташ.

4. Очистка поташа посредством переведения его в $KHCO_3$, мало растворимый в воде и этиловом спирте, проведенная так, как ее описывает Ю. Карякин (1936), оказалась для данной цели неудобной и нами не применялась.

Соляная кислота. Применение соляной кислоты, которой, впрочем, при обработке материала, где возможно, следует избегать, в некоторых случаях (анализ минералов и горных пород) облегчает решение задачи определения брома. Между тем очистка ее от последнего обычно не описывается, сообщенные же методы, повидимому, не дают вполне благоприятного результата. К ним относится, например, очистка соляной кислоты посредством перегонки ее после предварительной обработки $KMnO_4$; отбрасывая первые порции отгона, можно получить таким образом довольно чистую 20% HCl. Наши определения показали, однако, что эта кислота содержит еще $1.8 \cdot 10^{-5}$% Br (т. е. 0.20 γ/мл Br). Принимая во внимание, что при работе часто требуется значительное количество соляной кислоты, нужно признать, что это загрязнение еще слишком велико. Лучшие результаты мы получали, осаждая разведенную до 3%-ного содержания HCl углекислым серебром. После добавки серебра раствор кипятится до полной коагуляции AgCl, осадок которого затем отфильтровывается. В 25 мл приготовленного таким образом раствора практически вовсе не содержится брома.

Иодистый калий, применяемый при определении, должен быть совершенно свободен от свободного иода и иодатов. Для получения реактива требуемой чистоты обычно достаточно один раз перекристаллизовать продажный препарат. Выход соли увеличивается, если охлажденный раствор с кристаллами KJ разбавить этиловым спиртом. Выпавшая соль отсасывается на бюхнеровской воронке и промывается небольшим количеством абсолютного этилового спирта. Освобожденное от маточника вещество подсушивается на воздухе в затемненном месте и хранится в склянке темного стекла.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Этиловый спирт освобождается от мешающих загрязнений путем перегонки с небольшим количеством поташа.

Дважды перегнанная вода получается путем перегонки обычной дистиллированной воды с поташом и перманганатом калия.

Прочие реактивы, применявшиеся нами при работе, были достаточно чисты и не подвергались специальной очистке от брома.

2. Подготовка материала к анализу

Подготовка к анализу растительного и животного материала. При анализе объектов этого рода следует брать навеску вещества, содержащую количество брома в пределах, лучше всего, 20—50 γ, для чего обычно бывает достаточно 5—10 г воздушно-сухого материала. Взятая навеска вещества смешивается с 1/5 по весу количеством поташа, смачивается водой, подсушивается и подвергается осторожному озолению в железном или никелевом тигле в муфеле при температуре, не превышающей 480—500°, или на малом пламени газовой горелки. По прекращении выделения дыма полученная углистая масса слегка смачивается водой, вновь подсушивается и подвергается осторожному прокаливанию при постоянном перемешивании на малом пламени горелки. Полученное вещество обрабатывается 30—40 мл горячей воды, раствор отфильтровывается, остаток на фильтре промывается 4—5 раз горячей водой, после чего подсушивается в том же тигле и вновь подвергается осторожному прокаливанию. Здесь, как и в предыдущей стадии работы, процесс озоления ускоряется смачиванием вещества небольшим количеством воды, которое следует повторять несколько раз на протяжении всей процедуры озоления. После второго сожжения обычно остается чистая или почти совсем чистая зола, которая вновь промывается 5—6 раз горячей водой. В случае, если дожигание вещества при вторичном озолении задерживается, лучше прекратить нагрев, остудить тигель и продолжить озоление лишь после 5—6-кратного промывания остатка горячей водой. Зола, которая теперь уже совершенно не содержит примеси органических веществ, промывается горячей водой в последний раз, фильтраты и промывные воды всех двух (или трех) стадий озоления соединяются и упариваются досуха в никелевой чашке. Полученная масса, состоящая из поташа и растворимых компонентов золы, содержит еще обычно большее или меньшее количество органических примесей, которые удаляются дальнейшим прокаливанием соляной массы в муфеле при температуре не выше 480—500°. Для этой цели чашка с солями помещается в сушильный шкаф при температуре 105—110°. Температура постепенно повышается до 160—170°. После получасовой сушки при этих условиях выделение остатков воды закончено, и чашка переносится в муфель, где оставляется на 5 минут при температуре, не превышающей 400—500°. Этого времени обычно недостаточно для полного сгорания всех органических веществ. Для ускорения этого процесса чашка охлаждается, соляная масса смачивается несколькими каплями воды, подсушивается в сушильном шкафу, так же как и раньше, и вновь помещается в муфель при той же температуре и на тот же срок. Вся последовательность операций — смачивание, сушка, прокаливание — повторяется еще один-два раза до полного, по возможности, сгорания органического вещества, о чем свидетельствует белый или сероватый цвет находящихся в чашке солей. Полученная соляная масса, состоящая главным образом из поташа и содержащая весь бром образца, далее подвергается экстракции спиртом так, как это будет описано ниже.

Подготовка к анализу пресных вод. Для определения брома в речной, колодезной, дождевой и других пресных водах объем воды, равный 2—3 л, выпаривается, после добавки поташа, до щелочной реакции по фенолфталеину, в большой фарфоровой чашке. Оставшийся после выпаривания небольшой — 20—30 мл — объем воды вместе с выпавшими солями переносится в железный тигель, упаривается в нем досуха, после чего про-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

водится та же последовательность операций, как и для растительного и животного материала. Число прокаливаний и промываний здесь, однако, сокращается благодаря небольшому количеству солей и органических веществ в остатке от выпаривания. Промывание последнего для вод, содержащих много кальциевых и магниевых солей, совершенно необходимо даже в том случае, если органические примеси полностью сгорают уже при первом прокаливании, что часто наблюдается для вод, содержащих повышенное количество NO_3'- и NO_2'-ионов. Выпавшие осадки $CaCO_3$ и $MgCO_3$ могут извлечь из раствора Br'-ион, не переходящий в дальнейшем в спиртовый экстракт. Избыток азотистой кислоты, который может оказаться в сухом остатке некоторых вод, не вредит определению и поэтому не удаляется. О дальнейшей обработке поташной массы см. ниже.

Подготовка к анализу кристаллических горных пород и минералов. При работе с горными породами как кристаллическими, так и осадочными наибольшие затруднения представляет поглощение брома карбонатом кальция и магния, неизбежно образующимися при сплавлении породы с поташом. Для того чтобы по возможности устранить их вредное влияние, мы предпочли вести сплавление породы не с поташом, но с едким кали, что имеет и то преимущество, что позволяет вести разложение породы при более низкой температуре. Обработка материала велась следующим образом.

Тщательно измельченная навеска породы в 1—2 г обрабатывается при осторожном нагревании разбавленной соляной кислотой, полученная вытяжка отфильтровывается, порода промывается на фильтре несколько раз горячей водой. Промытый остаток подсушивается на фильтре, высыпается на стекло, сам фильтр, вместе с приставшими к нему частицами породы, переносится в железный тигель, где осторожно сжигается. Туда же переносится затем сохранённая основная масса навески и добавляется трехкратное количество едкого кали. Постепенным осторожным нагреванием щелочь доводится до плавления и, далее, разогревается до темнокрасного каления при постоянном встряхивании, чтобы предупредить накопление неразложившейся еще породы на дне тигля. После двух-трехминутного нагревания при наивысшей указанной температуре сплавление в большинстве случаев бывает закончено. Полученный сплав смывается горячей водой в стакан, растворяется, насколько возможно, при нагревании на водяной бане, кусочки его, не распавшиеся в воде, размнаются стеклянной палочкой. После получасового нагревания нерастворившийся остаток отфильтровывается и тщательно промывается на фильтре горячей водой. Фильтрат и промывные воды соединяются с солянокислой вытяжкой и насыщаются током углекислого газа до полного перехода KOH в K_2CO_3. В случае, если во время пропускания CO_2 выпадает осадок, его следует после окончания насыщения отфильтровать и тщательно промыть горячей водой. Фильтрат и промывные воды упариваются досуха в никелевой чашке, высушиваются при температуре 160—170° и обрабатываются далее этиловым спиртом, как описано ниже. Несмотря на то, что, как это было установлено специальными опытами, при нагревании и даже кипячении слабокислого раствора, а также при сплавлении породы с едким кали или поташом не происходит заметной потери брома, данные параллельных определений в породах все же часто расходятся. Это явление, повидимому, связано с имеющей все же место адсорбцией брома массой образующихся при сплавлении и насыщении CO_2 гидроокисей железа и алюминия, а также кремнекислоты и других выпадающих при этих процессах соединений. Такое же затруднение возникает, как известно, при анализе пород на иод (Fellenberg u. Lunde, 1926), что приписывается обычно поглощению последнего на осадке карбонатов. При расхождении параллельных определений на бо́льшую, чем обычно допускается, величину, следует повторить анализ и добиться удовлетворительного схождения данных.

Для подготовки к анализу минералов трудно дать стандартную методику, применимую в каждом отдельном случае. Общая задача работы сводится,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

однако, к получению брома в растворе, не содержащем, кроме поташа, ничего, что могло бы помешать дальнейшей экстракции и определению. Переведение брома, содержащегося в минерале, в раствор достигается в одних случаях сплавлением с поташом или едким кали (силикаты), в других случаях растворением в возможно малом количестве HCl с последующим выделением катиона в осадок посредством поташа (галоидсодержащие соединения тяжелых металлов, карбонаты и др.), или восстановлением цинковой пылью (галоидные минералы серебра), или, наконец, путем простого растворения в воде (галоидные соединения K, Na, NH_4 и пр.). При работе постоянно нужно учитывать возможность поглощения брома осадком выделенного тяжелого металла, а также осложнения, могущего возникнуть для частных объектов (например, мешающее влияние NH_4 при определении брома и др.). Во всех случаях подготовка материала заканчивается приготовлением поташной массы, содержащей весь бром и свободной от примесей, легко переходящих в спиртовый экстракт.

Подготовка к анализу почв. Ведется так же, как и в случае пород, с той лишь разницей, что здесь следует предварительно извлечь посредством солянокислой и щелочной вытяжки максимально возможное количество брома. Оба экстракта соединяются вместе, доводятся, в случае надобности, до щелочной реакции при помощи внесенного в избытке поташа, освобождаются фильтрованием от выпавших в щелочной среде карбонатов и других соединений, после чего выпариваются досуха и освобождаются от органических веществ посредством прокаливания, чередующегося со смачиванием небольшим количеством воды. Полученная поташная масса соединяется в дальнейшем с водным раствором, полученным при обработке сплава силикатной части почвы с едким кали. Сплавление и все последующие операции ведутся так же, как и в случае пород.

Подготовка к анализу илов. Ведется, в основном, так же, как и предварительная обработка почв. Торфа, содержащие обычно лишь небольшое количество зольных компонентов, обрабатываются так же, как растения.

3. Методы определения малых количеств брома

В то время как методы подготовки к анализу различных объектов мало различаются у отдельных авторов, способы определения малых количеств брома в уже подготовленном материале отличаются, напротив, крайним разнообразием. Опишем подробно только один из них, который был признан наилучшим и с некоторым изменением принят в нашей работе.

Не будем делать обзора литературы по методам определения малых количеств брома, так как подобные сводки уже составлены L. Pincussen (1929), L. Olszycka (1938), A. Neufeld (1936), J. de Jong (1936) и многими другими авторами, и остановимся подробнее только на работах, имеющих непосредственное отношение к проверенным нами методам. Выбирая последний, принятый нами в работе, мы заранее отказались от различных вариантов колориметрического метода определения брома, которые в большинстве случаев недостаточно точны (метод порога, примененный H. Bernhardt и H. Ucko (1925), в особенности) и недостаточно чувствительны или же при значительной чувствительности основаны на мало изученных реакциях и грозят поэтому возможными непредвиденными осложнениями (реактивы G. Denigès и L. Schelle и J. Guareschi). Пришлось также отказаться от метода, предложенного недавно Th. Leipert (1934), совершенно непригодного при определении брома во многих объектах. Проверка методов, основанных на отгонке свободного брома, образовавшегося под действием окислителей $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и др., также показала, что они не свободны от ряда недостатков.

По данным нашей работы наилучшими методами для определения малых количеств брома оказались те, которые в той или иной форме используют принцип, примененный J. van der Meulen (1931). Метод определения основан на

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

окислении Br'-иона до BrO_3' посредством раствора гипохлорита, разрушении избытка его при помощи муравьинокислого натрия или иного восстановителя и, наконец, иодометрическом определении бромата. Наряду со многими преимуществами описанные до последнего времени варианты метода van der Meulen страдали и некоторыми недостатками, к числу важнейших из которых следует отнести следующие: 1) определение возможно вести в присутствии лишь незначительного количества поташа; многие другие соли, в частности бо́льшая часть окислителей, мешают определению; 2) вместе с бромом определяется также и иод и 3) поправка на пустой опыт в большинстве случаев довольно велика, что делает невозможным определение очень малых количеств брома. Первое из этих затруднений преодолел Th. Dixon (1934), который посредством экстракции поташной массы этиловым спиртом выделил бромиды вместе с небольшим количеством поташа, не мешавшим дальнейшему определению. Позднее процесс экстракции и дальнейшей обработки получаемого при выпаривании спирта сухого остатка проверили и улучшили Th. Winnek и A. Smith (1937). Выделять бромиды этим путем можно лишь в том случае, когда обработка материала ведется в присутствии поташа, составляющего благодаря этому основную массу солей, полученных в итоге всех процессов.

Неудобство экстракции бромидов спиртом заключается, однако, в том, что одновременно переходят в спиртовый раствор и иодиды, которые так же легко, как и первые, окисляются гипохлоритом до иодатов, реагирующих с иодистым калием с выделением свободного иода. Титрование дает таким образом, сумму бромида и иода. Если, как это часто бывает, относительное содержание иода в материале невелико, то им можно пренебречь, в противном же случае определение иода, для внесения необходимой поправки, неизбежно. Как будет описано ниже, мы разработали прием, позволяющий во всех случаях устранять мешающее влияние иода без определения его количества. Последнее из указанных затруднений может быть устранено целесообразным подбором концентрации гипохлорита, идущего на окисление брома, с одной стороны, и выбором кислоты для создания необходимой для взаимодействия KJ с $KBrO_3$ кислой реакции, с другой. Ниже дается подробное описание метода, которым было проведено большинство наших определений.

Экстракция бромидов этиловым спиртом

Процесс экстракции бромидов спиртом ведется следующим образом. Сухая поташная масса, содержащая весь бром (и иод), полученная при подготовке материала к анализу, смачивается небольшим количеством воды и тщательно растирается в никелевой чашке агатовым или яшмовым пестиком до получения совершенно однородной вязкой массы. В случае, если этого не удается добиться, что случается в присутствии большого количества посторонних солей, в чашку вносится необходимое дополнительное количество поташа. В полученную массу вливаются 5 $см^3$ 95° перегнанного этилового спирта, который тщательно перетирается с поташом в течение 5 минут. По истечении этого срока спирт осторожно сливается в платиновую чашку, и экстракция повторяется таким же образом. Если количество поташа не очень велико, обычно достаточно 7—8 экстракций для того, чтобы выделить практически весь бром из поташной массы. Спиртовые экстракты соединяются вместе в платиновой чашке, она ставится на слабо кипящую водяную баню, на которой спирт медленно (не допускать кипения!) выпаривается досуха. Полученный сухой остаток, состоящий главным образом из поташа, высушивается в сушильном шкафу при температуре 150°, после чего прокаливается на газовой горелке таким образом, чтобы платиновая чашка нагревалась не выше начала красного каления. Если после полуминутного прокаливания соли в чашке еще содержатся органические примеси (что сразу становится видно по желтоватой окраске раствора, получившегося при добавлении к ним капли воды), прокаленный остаток смачивается небольшим количеством воды, подсушивается и вновь прокаливается, как описывалось выше. Быстрое и полное сожжение

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

органических примесей может быть достигнуто добавкой в поташную массу перед экстракцией или в самый экстракт небольшого количества (0.5 мл) 1% раствора KNO_3. Полученный остаток, свободный от органики, готов для дальнейшего определения брома.

Для выяснения хода процесса извлечения бромидов из поташа указанным способом были проведены определения брома в каждом отдельном экстракте, причем извлечение велось из различных навесок поташа. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Извлечение бромидов из поташа путем экстрагирования спиртом

	Экстракция из 3.0 г K_2CO_3								Экстракция из 5.0 г K_2CO_3			
Br, γ	10.0		25.0		50.0		100.0		25.0		50.0	
№ экстр.	найдено Br, γ	% ост.	найдено Br, γ	% ост.	найдено Br, γ	% ост.	найдено Br, γ	% ост.	найдено Br, γ	% ост.	найдено Br, γ	% ост.
1	3.6	36.0	8.4	33.6	30.2	60.0	34.8	34.8	6.5	26.0	23.4	46.8
2	2.2	34.4	6.9	41.6	7.0	35.4	25 6	39.3	5.8	31.3	7.3	27.5
3	1.2	28.6	3.6	37.1	4.4	34.4	15.1	38.2	2.0	15.7	4.5	23.3
4	1.0	33.3	2.5	41.0	2.4	28.6	8.5	34.7	3.1	29.0	3.5	23.6
5	1.0	50.0	1.4	38.9	1.7	28.4	5.3	33.1	2.6	34.3	2.9	25.7
6	0.7	70.0	1.0	45.5	1.3	30.2	4.0	37.4	1.4	28.0	2.2	26.2
7	0.1	33.3	0.6	50.0	1.1	33.3	2.0	29.8	1.6	44.4	1.4	22.4
Сумма	9.8	98.0	24.4	97.6	48.1	96.3	95.3	95.3	23.0	92.0	45.2	90.4

Из этих данных видно, что при навеске поташа, равной 3.0 г, в каждый экстракт переходит около 40% находящегося в поташе брома. Из больших навесок извлечение идет медленнее, поэтому следует избегать избытка K_2CO_3 при подготовке материала к анализу. Как уже указывалось выше, следует вообще избегать больших количеств брома, так как не только потеря при их извлечении абсолютно велика, но и окисление не идет с достаточной полнотой (об этом см. ниже).

Ход определения брома и требуемые для этого реактивы

Для определения количества брома, находящегося в остатке от спиртового экстракта, требуются следующие реактивы:

1. Раствор гипохлорита калия. Он готовится пропусканием медленного тока хлора в раствор едкого кали, содержащий 125 г КОН в литре. Для работы необходимо брать чистейший КОН, дабы устранить поправку, зависящую от брома, внесенного вместе с реактивами. Перед пропусканием хлора и во время насыщения раствор должен быть хорошо охлажден (до начала замерзания раствора). Насыщение заканчивается, когда оставшийся едкий кали образует раствор приблизительно 0.3 *n*. Нахождение количества оставшейся щелочи, которое всегда желательно определять, ведется титрованием 5 см³ раствора гипохлорита 1/10 *n* соляной кислотой после предварительного разрушения ClO' перекисью водорода при кипячении. Нахождение этого момента — весьма существенная задача приготовления гипохлорита: растворы более слабые не обладают достаточными окислительными свойствами, в то время как более крепкие (по отношению к KClO) могут дать значительную поправку, обусловленную, повидимому, параллельным образованием ClO_3'-иона. Момент окончания пропускания хлора лучше, однако, установить посредством пробных опытов, которые следует повторять несколько раз в течение процесса насыщения. В одном из них подвергается окислению отмеренное количество Br', равное 50—60 γ. Введенный Br' должен при этом полностью перейти в BrO_3'. Другим, пустым, устанавливается, что поправка на окислитель равна нулю.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Определения ведутся так, как это описано ниже. Приготовленный раствор может храниться в зачерненной склянке в течение нескольких месяцев, требуя, однако, периодической проверки пустым опытом на отсутствие поправки.

2. Насыщенный раствор борной кислоты, приготовленный из перекристаллизованной H_3BO_3.

3. 3n раствор серной кислоты.

4. 10% раствор молибдата аммония.

5. 20% раствор формиата натрия.

6. 0.5% раствор растворимого крахмала.

7. Иодистый калий — сухая соль или раствор, приготовленный из очищенного препарата, как описано выше.

8. 1/500n раствор гипосульфита натрия, стабилизированный 10% по объему амилового спирта. Раствор гипосульфита после некоторого времени стояния хорошо держит свой титр, который следует, тем не менее, проверять не реже, чем раз в две недели. Установка титра ведется по стандартному раствору KBr (брать 25.0 и 50.0 γ Br) в тех же условиях, как и само определение. В случае, если предположено вести также и определение иода, желательна отдельная проверка титра гипосульфита по стандартному раствору KJ, приготовленному так же, как и раствор KBr.

9. Стандартный раствор бромистого калия, содержащий 25.0 γ Br/мл, готовится разведением более крепкого, запасного, раствора, приготовленного из дважды перекристаллизованной и тщательно высушенной соли.

Остаток от спиртового экстракта, содержащий нормально не больше 40—50 мг K_2CO_3 и весь бром и иод, содержавшийся в исследуемом образце, после прокаливания смывается несколькими порциями воды в коническую колбочку на 100 мл[3]. Полученный раствор осторожно выпаривается до объема 1—2 мл, охлаждается и подкисляется несколькими каплями раствора серной кислоты (проба на лакмусе) до ясно кислой реакции. Колбочка, в которую вливается затем 4 мл раствора H_3BO_3 и 1 мл раствора KClO, ставится на кипящую водяную баню на 5 мин., во время которых происходит окисление Br' до BrO_3'. По истечении указанного срока в колбочку вносится 2 мл 20% раствора формиата натрия, стенки ее смываются водой, так чтобы объем раствора достиг 10—20 мл. Разрушение избытка окислителя достигается пятиминутным кипячением полученного таким образом раствора. Когда разрушение KClO закончено, раствор, объем которого понижается до 4—5 мл, охлаждается и после добавки реактивов титруется. При определении брома нужно иметь в виду, что иод, также присутствующий иногда в значительном количестве, посредством KClO количественно переходит в JO_3'. Реакция его с J'-ионом протекает, однако, значительно быстрее, чем реакция между BrO_3' и J' и идет при этом в значительно менее кислой среде. Этим можно воспользоваться для раздельного титрования: сначала иода, выделенного иодатом в умеренно кислой среде, а затем, когда первая порция иода оттитрована, иода, выделенного броматом. Второй процесс требует дополнительного подкисления реакционной смеси и добавки молибдата аммония, каталитически ускоряющего реакцию. Практически определение ведется следующим образом. К восстановленному формиатом раствору добавляются 2.5 мл 3n раствора серной кислоты, 0.2 мл раствора крахмала и несколько крупинок иодистого калия. Выделившийся иод, образовавшийся в результате взаимодействия HJO_3 и HJ, титруется. В колбочку дополнительно вносится 1 мл того же раствора серной кислоты, 2 капли раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и, если процесс идет медленно, еще несколько крупинок KJ. Выделившийся через 1 мин. иод точно соответствует количеству BrO_3', находившемуся в растворе. Титруя этот иод 1/500n раствором гипосульфита, получим абсолютное количество брома, содержавшегося во взятой навеске материала. Для расчетов удобно заранее определить число γ брома, которому соответствует 1 мл использованного раствора гипосульфита, что осуществляется окислением и титрованием определенного количества брома этим раствором. Ниже в табл. 2 приведены результаты опытных определений брома, проведенных на чистых солях. Как можно видеть,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

еще 0.5 γ брома могут быть оттитрованы, а 0.25 γ дают уже ясно различимую синюю окраску раствора. Верхний предел содержания брома, который может быть количественно определен, приближается к 100 γ и зависит, повидимому, от окисляющей способности раствора гипохлорита (так как для полного окисления необходим определенный избыток KClO). Ошибка определения для указанных выше оптимальных абсолютных количеств брома (20—50 γ) не превышает 2—3% и только для очень малых или очень больших количеств брома достигает более значительной величины. Во втором случае это вызвано, вероятно, недостаточной окислительной способностью KClO.

Таблица 2

Результаты определений Br посредством окисления его гипохлоритом, проведенных на чистых солях

Введено Br, γ	100.0	100.0	50.0	50.0	25.0	25.0	10.0	10.0
Найдено Br, γ	96.6	95.7	50.6	50.9	24.9	25.6	9.81	9.93
Расхождение	—3.4	—4.3	+0.6	+0.9	—0.1	+0.6	—0.19	—0.07
Расхождение от введения, %	—3.4	—4.3	+1.2	+1.8	—0.4	+2.4	—1.9	—0.7
Введено Br, γ	5.0	5.0	2.5	2.5	1.0	1.0	0.5	0.5
Найдено Br, γ	4.98	4.86	2.46	2.64	0.96	1.08	0.57	0.54
Расхождение	—0.02	—0.14	—0.04	+0.14	—0.04	+0.08	+0.07	+0.04
Расхождение от введения, %	—0.4	—2.8	—1.6	+5.6	—4.0	+8.0	+14.0	+8.0

Как было выяснено специальными опытами, иод, переходящий в спиртовый экстракт, количественно окисляется до JO_3' в тех же условиях, как и Br' в BrO_3'. Мы уже воспользовались выше различием в скорости реакции между J', с одной стороны, и JO_3' и BrO_3', с другой, для раздельного титрования обоих галоидов. Так как иод окисляется KClO количественно, представляется возможность количественного определения обоих галоидов из одной и той же навески материала, если только обработка последнего для анализа была проведена с учетом большей летучести иода по сравнению с бромом. Задача упрощается тем, что выделение из материала иода ведется почти совершенно одинаково с выделением брома. Опыты, проведенные на чистых солях, подтверждают возможность определения обоих галоидов из одного раствора. Соответствующий материал представлен в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определений J и Br дифференцированным титрованием

Введено, γ		Найдено, γ		Введено, γ		Найдено, γ	
Br	J	Br	J	Br	J	Br	J
5.0	5.0	4.9	4.8	20.0	2.0	20.2	2.0
5.0	10.0	5.1	9.6	20.0	5.0	19.9	5.2
5.0	20.0	5.2	20.1	20.0	10.0	19.8	9.1
10.0	2.0	9.8	1.9	40.0	2.0	41.0	2.0
10.0	5.0	9.9	5.0	40.0	5 0	40.4	5.0
10.0	10.0	10.0	10.1	40.0	10.0	40.6	10.0

Как видно, достаточно точные результаты получаются при меняющихся в широких пределах относительных количествах обоих галоидов. Наибольшие неудобства для определения представляют следующие случаи: 1) очень большое абсолютное содержание брома наряду с малым содержанием иода; 2) высокое содержание обоих галоидов. Затруднения возникают вследствие того что при высоком содержании брома BrO_3' начинает реагировать с J' даже в слабо кислой среде и без добавки катализатора.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Дополнительные замечания

Наибольшей помехой для определения брома является ион ClO_3', всегда в большем или меньшем количестве образующийся при работе. Некоторое количество его получается уже при приготовлении раствора гипохлорита, в особенности, если не соблюдены правила охлаждения, а также при длительном его хранении. Хлорат калия образуется, кроме того, при процессах окисления гипохлоритом, так как этому благоприятствует высокая температура раствора. Реагируя с иодистым калием аналогично броматам и иодатам, он может выделить, поэтому, при конечном титровании иод совершенно так же, как и оба последние. Весьма вероятно, что поправка на пустой опыт в работах P. Winnek и A. Smith, (1937), а также Е. Буркеера и его сотрудников, достигавшая 0.2—0.3 мл 1/500 *n* раствора гипосульфита, вызывалась на самом деле не загрязнениями брома из реактивов, а образующимся хлоратом калия.

Мы уже указывали выше, что скорости реакции между J' и BrO_3' и JO_3' различны. То же имеет место для ClO_3'. Кинетика каждого из этих процессов выражается уравнением

$$\frac{d[c]}{dt} = K[c]\cdot[J']\cdot[H^+]^2;$$

в котором [c]— концентрации JO_3', BrO_3' или ClO_3'. Константа реакции K имеет для каждого отдельного случая следующие значения (при $t = 25°$):

Компонент	JO_3', J'	BrO_3', J'	ClO_3', J'
K	$3\cdot10^{-10}$	$4.9\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-4}$

Этими различиями можно воспользоваться для того, чтобы по возможности устранить мешающее влияние ClO_3' (и разделять иод от брома). Важен также факт, установленный многими исследователями (H. Schlundt и R. Warder, H. Schundt, W. Brag и др.) и заключающийся в том, что хлориды каталитически ускоряют реакцию между J' и ClO_3' (но не BrO_3'). Таким образом, для того, чтобы увеличить различие в скоростях реакции между J' и ClO_3' и BrO_3', в подлежащем анализу растворе нужно создать, путем добавки определенного количества кислоты, необходимую величину pH, устранить, по возможности, во всех процессах введение Cl'-иона, в частности вести подкисление не соляной, а серной кислотой и отказаться от добавки в раствор перед его окислением хлористого натра, как это часто практикуется. Этими мерами удается добиться различия в скоростях отдельных реакций, достаточного как для надежного определения брома в присутствии образующегося ClO_3'-иона, так и для полного устранения поправки на пустой опыт. Тем не менее ClO_3' все же сказывается: как пустой опыт, так и раствор, в котором оттитрован иод, выделенный BrO_3' и JO_3', вскоре вновь начинает выделять иод. При правильной работе и хорошем гипохлорите это случается, однако, не раньше, чем через 10—15 минут после начала реакции,— срок, достаточный для того, чтобы закончить определение брома (нужно иметь в виду при этом, что выделение свободного иода ионом ClO_3' ускоряется прямым солнечным светом, от которого поэтому следует оберегать раствор после того, как в него добавлен иодистый калий).

Приведенные выше данные хорошо иллюстрируют как точность метода, так и затруднения, возникающие при пользовании им. Конечно, нужно иметь в виду, что результаты, получаемые обычно при работе с материалом, дают несколько худшее схождение, чем опыты, проведенные на чистых солях. Ошибку определения при анализе нужно считать равной 5—10%, а в некоторых случаях (горные породы) даже 10—15%. В табл. 4 мы приводим ряд опытов с добавкой определенного количества брома (в виде KBr) к материалу.

Остановимся на частных случаях, когда при определении брома можно опустить некоторые операции, описанные выше. Сюда относятся, прежде всего,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

некоторые растворимые хлориды, если только они не содержат примеси органических веществ, а содержание брома в них не очень мало. Наиболее интересным случаем является, однако, морская вода. Здесь, как и в ряде других объектов, удовлетворяющих определенным условиям, можно вовсе опустить весь процесс предварительной обработки материала, включая и экстракцию, и вести окисление брома непосредственно в отмеренном объеме воды. Для морской воды нормальной солености для этого достаточно 0.3—0.6 г (или соответствующий объем), которые обрабатываются совершенно так же, как и остатки от спиртовой экстракции остальных объектов. На все определение затрачивается не больше 20—30 минут, причем можно вести несколько отдельных анализов.

Ввиду простоты работы определение может быть проведено даже в полулабораторных условиях (например, на борту судна); результаты, получаемые при этом, совершенно точны, как это показывают опыты с добавками (один из которых приведен в табл. 4).

Таблица 4

Опыты с добавками Br к материалу (в γ)

Материал	Количество, взятое для анализа	Br в навеске	Добавка Br	Найденная сумма Br	Вычисленная добавка Br	Расхождение
Торф, г	0.326	15.3	20.0	36.3	21.0	+1.0
Растение, г	0.501	28.5	20.0	48.6	20.1	+0.1
Растение, г	5.927	11.0	10.0	23 7	12.7	+2.7
Торф, г	4.894	67.7	15.0	83.3	15.6	+0.6
Пресная вода, л	6	12.7	10.0	21.9	9.2	—0.8
Морская вода, мл	0.480	32.8	10.0	42.8	10.0	±0.0
Горная порода (гранодиорит), г	0.780	1.93	5 00	6.23	4.30	—0.70
» » (сиенит), г	1.011	0.29	2.00	1.86	1.57	—0.43
» » (гранодиорит), г	0.806	0.54	3.00	3.65	3.11	+0.11

Посредством этого метода можно, следовательно, легко получить истинное содержание хлора в морской воде, в то время как обычно дается только сумма обоих галоидов, условно считаемая хлором. Таким же образом, несомненно, можно определить бром во многих минеральных водах и в рапах соляных водоемов. В литературе уже имеется указание на варианты метода van der Meulen, приспособленные для этой цели (см., например, работу Ф. Зоркина). Т. Розенкевич также сделала попытку определить бром непосредственно в рапе при помощи метода van der Meulen. Каждый раз, однако, получались превышенные результаты, что дало повод автору предостеречь против пользования этим методом без предварительной проверки.

Помимо описанного нами здесь метода, в течение работы мы проверили и частично применяли иные приемы для определения малых количеств брома. Остановимся вкратце на их характеристике.

Метод H. Dooring сходен с описанным выше. Окисление Br′ ведется свежеприготовленной хлорной водой, вредное влияние HCl, образующейся при реакции, устраняется посредством добавки небольшого количества $CaCO_3$. Предшествующие окислению операции, а также само определение брома ведется, как описано выше. Недостатком метода является необходимость приготовления свежей хлорной воды, которую нельзя хранить больше суток, а также довольно большая величина и непостоянство поправки на пустой опыт, которая меняется не только для разных растворов, но даже и для одного и того же раствора хлора со временем. Благодаря этому определение малых количеств брома (порядка 1—3 γ) затруднено и недостаточно точно.

Методы отгона основаны на выдувании свободного брома, образующегося под действием на бромиды тех или иных окислителей $K_2Cr_2O_7$ $KMnO_4$ и др. и поглощении его раствором KJ. Иод, выделенный в растворе KJ′ бромом, титруется. Принцип этого метода впервые предложил и осуществил в 1885 г.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

E. Berglund. В дальнейшем метод много раз видоизменялся различными исследователями. Ближе других к примененной нами модификации подходит метод, описанный A. Francis и C. Harvey. Мы пользовались для определения специальным приборчиком, в который вносились: щелочной раствор, содержащий весь бром образца, количество серной кислоты, достаточное для нейтрализации и сильного подкисления раствора, и навеска бихромата калия. Выдутый током воздуха свободный бром поглощался 0.4% раствором KJ с крахмалом.

Метод имеет следующие преимущества: 1) бром может быть определен непосредственно из большой массы солей и 2) во многих случаях можно освободиться от предварительного определения иода (так как последний очень плохо выдувается в создаваемых при определении условиях). Метод обладает, однако, и недостатками, важнейшие из которых следующие: 1) вопреки имеющимся указаниям, нам не удалось добиться количественного отгона брома, потеря которого, почти независимо от его абсолютного количества, колеблется в пределах 5—9 γ; 2) процесс отгона иногда затягивается (по данным E. Yates, для отгона 50 γ Br необходимо 5 часов времени); 3) определение нельзя вести в присутствии ряда ионов, в частности NO_2'. По данным M. Bobtelsky и A. Rosenberg (van der Meulen, 1931), определение замедляется, кроме того, сульфатами Na, K и NH_4. Учитывая потерю при отгоне, почти постоянную, как уже указывалось, для разных количеств брома, можно провести определение с достаточной точностью, однако во всех случаях для этого необходимо обработать значительную навеску вещества. Подробные данные по этому методу см. в одной из наших предыдущих работ.

III. БРОМ И ДРУГИЕ ГАЛОИДЫ В ВОЗДУХЕ И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

В этой главе мы остановимся на содержании в воздухе и атмосферных осадках не только брома, но также хлора и иода. Совместное изучение аэрохимии галоидов, в особенности же двух первых, дает нам возможность установить некоторые интересные особенности их поведения в атмосфере.

В то время как для хлора и иода мы располагаем значительным количеством определений по содержанию их в водах атмосферных осадков и (для иода) в воздухе, для брома такие данные совершенно отсутствуют, если не считать качественных указаний E. Marchand, относящихся еще к пятидесятым годам прошлого столетия. Для воздуха до сих пор имелись только немногие определения E. Буркер и B. Буркер. Сравнительно немногочисленны также определения в воздухе хлора. Так как в дальнейшем будут изложены нами данные по каждому из этих галоидов, здесь остановимся подробнее на литературном материале, относящемся не только к брому, но также к хлору и иоду.

Хлор. Первые систематические длительные наблюдения над содержанием хлора в атмосферных водах были предприняты еще в 70-х годах прошлого столетия в Чиренчестере и Ротамстедте (Англия), а позднее и во многих других пунктах земного шара. Сводка этого материала была сделана F. Clarke и П. Коссовичем. Приведенные ими данные, а также многочисленные более новые определения свидетельствуют о весьма широких пределах, в которых изменяется концентрация хлора — от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$%. Средняя величина, равная $n \cdot 10^{-4}$% Cl, близка при этом к среднему содержанию хлора в речных водах. Некоторые местности, в особенности приморские или расположенные вблизи от солончаков или соляных озер, характеризуются постоянно повышенным содержанием хлора в выпадающих дождевых водах, например, Гвардия (Испания), Саки и другие пункты. Как правило, хлор содержится в осадках в виде хлоридов, но в отдельных случаях — вблизи действующих или активных вулканов — значительная часть его может находиться в форме свободной соляной кислоты. Так, например O. Bottini в дождевой воде близ Везувия нашел от 12 до 67 мг хлора, соответствовавшего свободной HCl. На кислые дожди в

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

окрестностях этого же вулкана обратил внимание еще E. Suess. Содержание хлора в инее (Nebelfrost) изучал H. Köhler, который нашел в материале, собранном в районе Haldde-Observatorium (Норвегия), содержания хлора, лежащие в пределах от 0.006 747 до 57.52 мг на литр полученной из инея воды. Так как, по заключению H. Köhler, изученный им иней представлял собою замерзшие капельки облаков, то эти цифры характеризуют также содержание хлора в воде облаков. Содержание хлора в искусственно полученной конденсационной воде атмосферы определялось E. Quitmann и H. Cauer, которые нашли здесь концентрации хлора того же порядка, как и в одновременно собранной дождевой воде. Точные данные о форме нахождения хлора в воздухе отсутствуют. Высказывалось мнение (H. Cauer), что часть его может находиться здесь в виде свободного галоида, образующегося из хлоридов под действием окислителей воздуха (в особенности озона). Несмотря на то, что имеются опыты, подтверждающие окисление хлора из водных растворов хлоридов озоном, едва ли есть достаточные основания переносить эти наблюдения на атмосферу, где хлор, а в особенности озон, находятся в ничтожных концентрациях.

Все наблюдения подобного рода могут дать в лучшем случае лишь относительную оценку содержания хлора в воздухе атмосферы различных местностей. Для целей аэрохимии необходимы поэтому непосредственные определения в воздухе хлора и других элементов. Систематическая работа в данном направлении почти нигде не велась, те же определения, которые имеются в литературе, характеризуют лишь несколько приморских пунктов и не могут быть использованы при изучении континентального воздуха. К сожалению, нужно заметить, что в большинстве случаев забор воздуха осуществлялся крайне несовершенными методами (пробулькивание воздуха через воду), которые, по нашим данным, совершенно не обеспечивают полностью поглощения из воздуха хлора. В табл. 5 мы даем сводку известных нам определений хлора в воздухе. В нее включены также средние из наших собственных данных для Москвы и Болшева, о которых подробнее будет сказано ниже.

Помимо данных, сведенных в таблице, имеются наблюдения для некоторых других пунктов Советского Союза: ряд определений в Саках, проведенных З. Игнатович, и определения, сделанные в различных пунктах Черноморского побережья К. С. Зверевым. Первые едва ли верны, так как найденные цифры лежат в пределах 61—375 мг/м³, наблюдения К. С. Зверева, напротив, соответствуют по порядку величин тому, что можно ожидать на морском берегу. Ниже мы вернемся к обсуждению изложенных здесь данных.

Таблица 5

Содержание Cl в воздухе по данным различных исследователей (в γ/м³)

Автор	Местность	Число определений	Максим.	Миним.	Среднее
A. Gautier	Маяк Rochedovies	1	—	—	13 600
C. Woodrow	Калифорния, La Jolla . . .	23	518	93	228
E. Буркер и до	Бердчиск	26	890	4	330
E. Буркер и E. Черный	Район Евпатории	271	2 030	70	786
H. Cauer	Bad	1	—	—	5.2
H. Cauer	Там же, у градирень	1	—	—	150
H. Godard и W. Seyer	Район Ванкувера (Канада) .	29	11.1	0.085	1.9
Данные автора	Москва, центральная часть города	93	314	13	65
» »	Болшево, Моск. обл.	122	398	0	51

Б р о м. Как выше уже указывалось, данные по брому в осадках и в воздухе почти отсутствуют. Качественные указания на присутствие его в атмосферных осадках, куда он попал, будучи занесен с морскими брызгами, отно-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ится еще к 1850 г. (E. Marchand). Этот исследователь, обнаруживший бром во всех природных водах, дал также первые указания на характер распределения брома в осадках местностей различного типа: он полагал, в частности, что осадки лесистых областей содержат бром в меньшей концентрации. Позднее E. Marchand еще раз подтверждает свою находку. Однако эти скудные данные считались недостаточно убедительными его современниками, в частности A. Chatin не удалось с должной достоверностью обнаружить бром в пресных водах.

Единственными авторами, затронувшими вопросы геохимии брома со времен E. Marchand, были Е. и В. Буркер, сообщившие свои наблюдения над содержанием этого элемента в воздухе района Одессы. В среднем из 23 определений ими было найдено 23·4 $\gamma/м^3$ брома с колебаниями в пределах от 8.4 до 54.0 $\gamma/м^3$ Br. На основании своих данных авторы считают, что средние содержания Cl, Br и J в воздухе изученной ими местности равны соответственно $2.1 \cdot 10^{-5}$, $1.65 \cdot 10^{-6}$ и $2.46 \cdot 10^{-7}$%. Отсюда отношение Cl : Br равно 12.7. Забор проб производился трубкой Лунге, не обеспечивающей полноту поглощения из воздуха каждого из этих галоидов. В среднем из 91 определения в г. Москве мы нашли 2.3 $\gamma/м^3$ Br, в Болшеве (Моск. обл.) в среднем из 114 определений было найдено 2.0 $\gamma/м^3$ Br. Подробные данные см. ниже.

Иод. В противоположность хлору и брому, иод, содержащийся в воздухе, в воде осадков и других объектах, впервые привлек к себе внимание ряда ученых еще во времена A. Chatin, которому принадлежит большая часть работы, проведенной в те годы в этом направлении. В ряде статей им намечены в главных чертах основные особенности распределения иода в природных водах, почвах, растениях и воздухе; ему, в частности, принадлежат первые определения иода в граде, атмосферных осадках, в росе и в воздухе различных районов Франции.

Судя по немногим цифрам, сообщенным в указанных и других работах, полученные данные хорошо совпадают с позднейшими определениями. Он же обратил внимание на различие путей иода и хлора в биосфере.

После долгого перерыва вопросы распространения малых количеств иода в природе были вновь подняты и широко освещены Th. Fellenberg, не только давшим хорошо разработанную методику его определения, но и собравшим новый обширный фактический материал по содержанию этого элемента в различных объектах, в частности, в воздухе и атмосферных осадках. Им, а также последующими исследователями H. Cauer, J. Reith, K. Scharrer и рядом других были собраны многочисленные данные, поставлены и, частично, разрешены вопросы геохимического характера, касающиеся иода, из которых некоторые были правильно освещены еще в работах A. Chatin. В табл. 6 приведена сводка основных работ по содержанию иода в воздухе. В нее вошли только частично работы H. Cauer и его сотрудников, проведенные в Hygienische Institut der Reichshauptstadt (Berlin) и резюмированные вкратце E. Quitmann. По данным этого института, содержание иода в воздухе (Берлина) почти так же мало, как в горах Татра и в Альпах, и лежит в пределах от 0.001 до 0.25 $\gamma/м^3$. Содержание иода выше в воздухе Западной Германии и на морском побережье — от 0.01 до 4.5 $\gamma/м^3$ и высоко, а иногда очень высоко, в Бретани. Деятельность человека, вообще мало отражающаяся на содержании в воздухе галоидов, в некоторых случаях оказывает большое влияние на концентрацию в воздухе иода. Один из примеров такого рода был подробно изучен H. Cauer в Бретани, где с целью добычи иода производится массовое сожжение содержащих морских водорослей, из золы которых извлекаются иодиды. Значительное количество иода переходит при этом в воздух и может быть обнаружено на расстоянии многих десятков километров от места озоления. Так, например, в St. Brienc на расстоянии 80 км от ближайшего места сожжения водорослей было найдено 18.8 $\gamma/м^3$ иода, данные же, полученные вблизи места работы, превышают все, до сих пор известные (до 4.6 $мг/м^3$). H. Cauer полагает, что влияние иодной промышленности в Бретани распространяется даже на Западную Германию, в частности, резкое различие в содержании иода в воздухе Штутгардта

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 6

Содержание J в воздухе по данным различных исследователей (в γ/м³)

Автор	Местность	Число определений	Максим.	Миним.	Среднее
A. Chatin	Париж	1	—	—	0.5
A. Gautier	Париж	1	—	—	1.3
A. Gautier	Ла-Манш	1	—	—	16.6
Th. Fellenberg	Берн и другие местности Швейцарии	15	2.54	0.03	0.35
B. Bleyer и др.	Мюнхен	22	0.70	0.09	0.28
H. Cauer	Местности, удаленные от моря	60	2.05	0.09	0.46
H. Cauer	О-в Фер, Северное море	22	12.0	0.70	3.2
E. Буржсер и др.	Бердичев	15	82	5	43
E. и B. Буржсер	Район Одессы	23	48.3	10.5	34.6
H. Cauer	Штутгарт	23	1.25	0.09	0.39
H. Cauer	»	41	0.113	0.008	0.036
Л. С. Селиванов	Москва, центральная часть города	90	4.0	<0.05	0.41
Он же	Болшево, Моск. обл.	118	5.2	<0.05	0.34

в 1936 и 1937/38 гг. (см. табл. 6), по мнению H. Cauer, вызвано снижением добычи иода в Бретани за последние годы. Заметное, хотя и местное, влияние на содержание иода в воздухе оказывают некоторые природные или искусственные источники различного рода, содержащие иод, легко переходящий, вследствие, вероятно, окислительных процессов, в воздух. Такими являются, например, местности с выходами богатых иодом минеральных вод (Bad Goisern — в среднем 2.44 γ/м³ J, Bad Kreuznach — в среднем 1.991 γ/м³ J и др.), а также те, где для добычи соли используются градирни. Некоторые из последних отдают ежедневно в воздух количество иода порядка сотен грамм, повышая этим его содержание в воздухе до 1—2 γ/м³.

Содержание иода в осадках — в дожде и снеге, как указывалось выше, впервые определялось A. Chatin и позднее Th. Fellenberg в Швейцарии, J. Heymann в Голландии, Miethke, H. Cauer и F. Reith. Было установлено, что осадки приморских местностей, как правило, содержат больше иода, чем осадки районов, удаленных от моря, причем концентрация иода заметно убывает на расстоянии уже нескольких километров от берега. Для иллюстрации приведем соответствующие наблюдения J. Reith, сделанные в Голландии:

На расстоянии 0.44 км от берега, при ветрах с моря, было найдено в среднем 4,39 γ/л J
На расстоянии 0.44 км от берега, при ветрах с суши, было найдено в среднем 2.83 γ/л J
На расстоянии 3.0 км от берега, при ветрах с моря, было найдено в среднем 3.63 γ/л J
На расстоянии 3.0 км от берега, при ветрах с суши, было найдено в среднем 3.05 γ/л J

Из этих и других данных заключаем, что осадки приморских районов содержат обычно $n \cdot 10^{-7}$% J. Дождь и снег континентальных областей обычно заметно беднее иодом. Так Th. Fellenberg нашел в осадках Берна в среднем из 28 определений, проведенных за два зимних месяца, 0.93 γ/л J (т. е. 9.3×10^{-8}%) с колебаниями в пределах от 0 до 3.77 γ/л J. Величину того же порядка $8.5 \cdot 10^{-8}$% J мы получили для снегов Болшева (см. ниже). Таким образом осадки (дождь и снег) континентальных районов содержат меньше иода, чем осадки приморья. Его количество здесь порядка $n \cdot 10^{-8}$%. В некоторых работах выяснены детали изменения концентрации иода в осадках в зависимости от различных условий. Не будем здесь на них останавливаться, отметим только, что поведение иода, как правило, отлично от поведения хлора, на что обратил внимание еще A. Chatin. Возможные формы нахождения иода в осадках и в воздухе подробно разбирает H. Cauer.

Выше изложен известный нам литературный материал по содержанию галоидов в воздухе и в осадках. Как видно из этой сводки, в области аэрохимии

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

далеко еще не достает данных для получения необходимых численных характеристик атмосферы в отношении содержания в ней галоидов. Тем более их недостаточно для понимания миграции галоидов в атмосфере. Наши сведения особенно скудны в отношении брома и отчасти хлора, для которых отсутствуют определения их содержания в континентальном воздухе. Желая восполнить хотя бы отчасти этот пробел, Биогеохимическая лаборатория предприняла систематические определения хлора, брома и иода в образцах воздуха, собранных на двух станциях: одной, расположенной в центральной части г. Москвы, на крыше шестиэтажного дома, близ площадки строительства Дворца Советов, и другой, расположенной в местности Болшево (Северной ж. д.), в 25 км на NE от г. Москвы. На обеих станциях забор проб воздуха производился в одни и те же дни и часы, именно, за редким исключением, 3, 9, 15, 21 и 27-го числа каждого месяца с 9 час. утра до 1 часа дня по местному гражданскому времени. Для забора воздуха была применена установка типа, рекомендованного H. Cauer. Две колонки диаметром 5 см и высотой 75 см, с впаянными стеклянными фильтрами № 4 в нижней части соединяются друг с другом посредством колбочки на 150 мл. Колбочка такого же размера надевается на оттянутый конец первой колонки. За второй колонкой следует ловушка для брызг, реометр, буферная склянка и, наконец, форвакуумный насос, приводимый в движение мотором. При работе в колбочки вносится 50 мл в первую и 25 мл во вторую 10% раствора KOH (очищенного электролитически, как описано выше). После сборки прибора насос пускается в действие, причем вначале раствор из колбочек пересасывается в колонки, а затем струя воздуха, скорость которой замеряется реометром, проходит последовательно через обе колонки, фильтруясь через фильтры и промываясь сильно вспененным раствором щелочи. Таким образом осуществляется механическое (фильтрами и пеной) и химическое (щелочью) поглощение примесей, находящихся в воздухе. Скорость просасывания воздуха обычно равнялась 10 л/мин., и, таким образом, за четыре часа через прибор пропускались 2.4 м³ воздуха. По окончании забора растворы обеих колонок соединялись вместе, доводились до объема 250 мл и исследовались на содержание хлора, брома и иода. Для определения первого бралась 1/10 часть всего полученного раствора, в которой хлор определялся нефелометрическим путем, для определения брома и иода щелочной раствор предварительно насыщался углекислотой, оба галоида экстрагировались из полученной после выпаривания поташной массы спиртом так, как это было описано выше, полученный экстракт делился на две равные части, из которых в правой определялся бром описанным выше методом, а во второй — иод. Определение последнего велось посредством окисления его бромной водой до иодата, причем объем раствора, в котором велось окисление, рассчитывался таким образом, чтобы окончательная титрация иода гипосульфитом шла в объеме, не превышающем 1—1.5 мл. Выпаривая раствор, при получении сухой поташной массы мы добавляли в него каждый раз несколько крупинок сернокислого гидразина для перевода возможно присутствующего в растворе иодата в иодид. Применяемый нами метод забора воздуха для анализа на галоиды, несомненно, не свободен от некоторых недостатков. Основная задача установки — задержать на фильтре и в растворе по возможности полностью содержащиеся в воздухе галоиды — решается, однако, ею лучше, чем другими применяемыми для этой цели приемами (фильтрацией через ватный фильтр, пропусканием через трубку Лунге). Полученные при работе на обеих станциях материалы представлены ниже в табл. 7—10.

В табл. 7, помимо результатов анализа, приведены также метеорологические наблюдения, сделанные в 13 час. по солнечному времени на метеорологической станции строительной площадки Дворца Советов. Для количества осадков нами повсюду вычислены суммы их в миллиметрах за предыдущую шестидневку, атмосферное давление выражено в миллибарах, влажность и температура воздуха определены в непосредственном соседстве с местом установки прибора.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 7

Содержание Cl, Br и J в воздухе Москвы и Болшева по наблюдениям 1938—1940 гг (в γ/м³)

Дата	Cl		Br		J		Cl/Br		Направление и сила ветра	Сумма осадков за предыдущие 6 дней, мм	Атмосферное давление, мб	Температура воздуха, С
	Болшево	Москва	Болшево	Москва	Болшево	Москва	Болшево	Москва				
1938												
15 IX	—	20	—	<1.0	—	0.4	—	—	SW6	12.8	997.7	20.2
21	15	26	<1.2	2.3	0.8	0.7	—	11	NNE1	45.1	1 013.8	17.1
27	18	42	<1.1	3.9	1.1	0.4	—	11	N3	0.0	1 015.3	15.2
3/X	17	14	4.0	3.1	0.1	0.1	4	4	S3	0.4	1 008.1	15.1
9	—	20	—	15.1	—	68.5(?)	—	1	SSE3	3.9	995.4	12.7
15	26	27	<1.1	4.0	1.1	0.0	—	7	SW5	9.1	973.9	11.4
21	6	30	3.9	7.2	0.1	0.7	4	4	0	13.6	995.8	9.0
27	3	53	5.4	1.0	0.3	0.3	—	—	ENE2	0.7	1 002.7	0.7
3/XI	17	33	2.9	1.0	<0.1	0.0	6	—	S5	5.7	999.3	12.4
9	9	26	<1.1	1.4	0.2	0.1	—	19	WNW1	28.2	989.9	— 0.2
15	11	36	2.3	0.9	0.6	0.4	5	—	WSW3	0.2	1 000.5	4.5
21	—	29	—	1.0	—	0.1	—	—	SW1	12.2	1 002.6	2.2
27	94	13	2.8	1.7	сл.	0.12	34	8	S1	1.4	1 015.0	4.2
3/XII	42	32	1.5	3.3	сл.	0.12	28	10	SSE5	1.1	1 011.0	3.0
9	76	26	2.2	7.1	0.9	0.3	35	4	SW1	0.4	1 013.4	— 0.5
15	34	—	8.6	—	0.3	—	3.9	—	NNE4	1.4	1 032.1	—21.3
21	48	71	2.6	5.8	0.5	0.01	18	12	W1	0.0	1 025.0	—15.1
27	35	82	4.2	<1.4	0.3	сл.	8	—	ESE3	0.9	1 012.6	—15.1
1939												
3/I	35	—	1.5	—	0.0	—	24	—	SE3	0.3	1 009.1	—
4	—	75	—	2.0	—	0.4	—	37	ESE1	—	—	—10.1
9	22	27	2.0	2.3	0.0	0.9	11	12	WNW2		992.1	—12.1
15	29	13	<1.1	2.0	0.08	0.3	—	6	SSE1	10.5	996.2	— 2.9
21	23	29	<0.9	1.4	0.1	0.1	—	20	NW4	5.5	1 015.1	— 6.2
27	26	52	<1.1	2.6	0.0	1.3	—	20	SE4	18.6 0.5	1 003.3	— 4.3
3/II	46	83	3.9	1.9	0.0	0.0	12	44	NW7	16.5	988.6	— 9.4
9	28	50	—	0.4	—	0.9	—	125	NW7	22.8	986.7	1.9
15	23	40	1.2	1.1	0.6	0.3	19	36	N4	12.6	989.4	— 2.9
20	14	—	1.4	—	0.5	—	10	—	SE7	—	—	—
21	42	101	0.8	1.7	0.0	0.03	52	59	SE6	3.0	1 012.2	— 6.2
22	15	—	1.2	—	0.0	—	12	—	SE5	—	—	—
27	18	49	0.8	1.0	0.0	0.1	22	49	SSW5	0.9	1 016.2	— 6.2
3/III	45	94	0.6	<0.4	0.0	0.0	75	235	SW3	0.0	1 016.7	— 1.4
9	65	81	0.5	0.7	0.5	0.0	130	116	ESE17	3.1	987.5	— 6.4
15	113	52	0.7	1.1	0.0	0.3	162	47	W1	6.2	984.3	— 2.9
21	127	35	1.1	0.6	0.3	0.12	115	58	SE3	16.1	993.5	— 1.1
27	32	92	0.9	1.3	0.0	0.0	36	71	ENE3	1.0	1 017.1	9.0
3/IV	26	32	0.5	1.0	0.1	0.0	52	32	WNW2	1.1	1 002.5	— 4.7
9	180	58	2.5	1.6	0.0	0.3	72	36	NNW1	11.3	1 004.2	6.5
15	126	222	1.7	0.7	0.0	0.03	74	317	S5	31.2	994.6	2.2
21	142	268	0.8	2.3	0.03	0.0	178	117	S3	12.2	991.3	11.2
27	23	20	1.2	3.5	0.0	0.0	19	6	W1	20.3	1 006.5	18.9

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 7 *(Продолжение)*

Дата	Cl		Br		J		Cl Br		Направление и сила ветра	Сумма осадков за предыдущие 6 дней, мм	Атмосферное давление, мб	Температура воздуха, °С
	Волшево	Москва	Волшево	Москва	Волшево	Москва	Волшево	Москва				
3/V	63	92	3.4	3.6	0.3	0.03	19	26	SE3	5.7	994.3	6.2
9	40	36	3.4	2.2	0.5	0.3	12	16	WNW5	49.8	1 009.3	2.1
15	0	37	2.2	2.6	0.3	0.3	0	14	W5	0.0	1 005.5	15.9
21	6	43	2.2	2.6	0.0	0.1	3	17	SSW1	2.7	998.1	28.0
27	5	68	2.0	1.9	0.1	0.0	2	36	SSE3	11.1	993.1	21.6
3/VI	28	73	1.2	1.9	0.5	0.1	23	38	WNW7	11.7	985.1	13.5
9	51	23	1.8	2.0	0.11	0.03	28	11	SW7	10.3	984.1	27.2
15	—	88	—	1.6	—	0.3	—	55	N3	10.0	1 000.6	29.6
17	20	—	1.4	—	0.3	—	14	—	NE4	—	—	30.5
21	0	85	4.2	1.7	0.0	0.4	—	50	NE3	6.4	1 002.1	26.7
27	57	42	5.2	3.0	0.2	0.1	11	14	NNE1	6.0	997.0	19.6
3/VII	46	30	1.2	2.9	0.3	0.1	38	10	0	15.2	998.5	24.0
9	35	65	3.4	2.7	0.5	0.5	10	24	NW4	2.7	998.2	28.4
15	39	69	2.8	2.7	0.6	0 3	14	26	0	3.6	1 005.1	26.6
21	119	65	1.1	3.0	0.9	0 3	108	22	NNE3	2.4	1 001.1	11.0
27	22	39	2.2	1.7	0.5	0.4	10	23	SE7	0.0	985.5	30.2
3/VIII	22	40	2.3	1.9	0.3	0.4	10	21	NE1	43 5	1 004.3	27.7
9	48	63	1.7	2.2	0.1	0.3	28	29	N2	8.9	1 003.9	19.6
15	31	95	1.2	2.6	0.5	0 4	26	37	NNE2	0.0	1 012.7	27.4
21	23	39	0.8	0.6	0.8	0.6	29	65	SE2	1.4	1 009.3	25.7
27	23	30	1.2	1.4	0.1	0.3	19	21	NE4	0.0	1 010.9	18.4
3/IX	0	50	0.6	1.0	0.0	0.4	0	50	NW5	2.1	1 003.7	12.4
9	62	37	1.7	0.9	0.0	0.1	36	41	0	1.5	1 005.3	21.2
15	14	52	2.5	1.6	0.5	0.4	6	33	SSE4	12.6	1 004.1	13.9
21	22	27	2.2	1.4	0.2	0.1	10	19	SW5	0.0	1 001.4	19.2
27	17	16	0.8	0.7	0.5	0.1	21	23	WNW2	7.4	1 000.5	4.4
3/X	42	17	1.1	2.2	0.1	0.5	38	80	NE5	11 1	993.4	6.0
9	12	14	1.8	4.0	0.3	0.7	7	36	N3	9.2	1 009.1	— 0.4
15	58	49	1.2	1.7	0.1	0.9	48	29	SE6	0.0	1 004.6	1.4
21	5	39	2.9	1.9	0.5	0.4	2	21	W5	13.4	999.8	4.9
27	25	32	3.5	2.0	0.0	1.2	7	16	E5	7.7	1 006.3	3.4
3/XI	32	—	0.9	—	1.2	—	36	—	NW3	11.8	1 017.1	1.8
9	20	131	2.2	1.6	0.1	0.1	9	82	SW1	0.3	1 009.3	1.9
15	28	68	3.1	0.9	0.0	0.1	9	76	SSW2	9.0	1 007.0	2.8
21	20	216	1.8	7.4	0.0	0.3	11	29	WSW2	21.4	1 008.7	0.1
27	23	69	2.0	2.4	0.5	0.3	12	29	SSE2	2.6	996.7	— 4.1
3/XII	43	29	1.2	2.0	0.2	—	36	14	ENE3	10.7	—	— 0.7
9	20	88	0.6	2.5	0.6	0.4	33	35	S2	21.9	—	5.1
15	25	39	1.1	2.7	1.2	0.4	23	14	SE1	18.1	—	— 9.0
21	22	72	2.8	3.0	0.1	0.3	8	24	N9	5.9	—	—11.7
27	68	—	—	—	—	—	—	—	NNE6	11.6	—	—16.3
1940												
3/I	69	40	0.9	0.6	1.1	0.9	77	67	S4	12.4	989.1	—11.7
9	14	108	6.3	2.3	0.02	0.3	2	51	N1	2.5	1 026.9	—29.6
15	38	82	1.4	5.9	1.1	0.3	27	14	E1	17.5	978.3	—21.2
21	43	314	4.3	4.5	3.5	1.0	10	70	E4	6.5	1 012.2	—13.1
27	117	104	2.3	4.5	0.8	1.4	51	23	SE1	10.6	1 012.1	—10.6

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 7 *(Продолжение)*

Дата	Cl		Br		J		Cl/Br		Направление и сила ветра	Сумма осадков за предыдущие 6 дней, мм	Атмосферное давление, мб	Температура воздуха, °С
	Болшево	Москва	Болшево	Москва	Болшево	Москва	Болшево	Москва				
3/II	124	143	2.0	2.4	0.6	0.6	62	60	SE3	3.3	1 014.7	—15.5
9	54	109	1.2	1.9	0.5	1.0	45	57	SE6	11.9	998.6	— 6.9
15	39	84	0.9	1.7	0.3	0 0	43	49	SE4	6.9	1 010.1	—18.7
21	80	64	2.9	2.0	0 0	0 4	28	32	N1	8.3	1 019.5	—10.8
27	398	112	4 6	0 4	0.3	0.4	82	280	WNW 3	3.7	1 001.9	— 6.7
3/III	139	115	0.0	0 0	0.5	сл.	—	—	SE7	1.9	1 000.3	— 4.2
9	137	107	5.4	0.0	—	4.0	25	—	NNW3	12.2	988.3	— 6.5
15	319	—	0.8	—	0.8	—	399	—	S3	11.0	981.7	6.0
21	83	86	0.2	2.2	5.2	2.0	415	39	N2	12.1	1 016.7	— 1.3
27	60	121	3.4	1.4	0.1	0.3	18	86	SSE3	0.0	1 002.5	2.1
3/IV	52	53	1.8	2.9	0.1	0.3	29	18	S5	18.4	998.3	7.2
9	74	120	2.2	3.5	0.3	0.4	34	34	WNW1	2.1	1 000.2	3.2
15	145	63	1.5	2.0	0.5	2.6	97	31	NNE5	10.8	992 2	6.2
21	115	81	0.3	1.0	2.5	0.6	383	81	N6	4.3	1 001.9	7.7
27	48	—	0.8	—	0.5	—	60	—	NW6	11.3	1 004.3	4.5

В тех случаях, когда в табл. 7 нет каких-либо специальных указаний, нулевые значения для хлора обозначают, что количество его в воздухе было меньше, чем 5—8 $\gamma/м^3$, что является пределом чувствительности нашей методики; нулевые значения для брома и для иода обозначают, что количество их было меньше 0.3 и, соответственно, 0.05 $\gamma/м^3$. При вычислении среднемесячных и других средних величин для иода мы не учитывали чрезвычайно высокого содержания этого элемента, найденного 9/X 1938 г., так как оно сильно исказило бы результаты.

Таблица 8

Содержание Cl, Br и J в воздухе Болшева летом 1940 г. (в $\gamma/м^3$)

Дата	Cl	Br	J	Cl/Br	Дата	Cl	Br	J	Cl/Br
1940					15/VII	26	0.9	0.6	29
					21	29	1.1	0;5	27
3/V . .	68	2.0	—	34	27	92	0.6	0.5	153
9	37	1.5	0.8	25	3/VIII .	31	0.8	0.3	39
15	69	2.2	0.3	31		79	1.4	0.3	56
21	71	2.5	—	28	1	35	0.8	1.4	44
27	63	2.8	0.8	23	2	37	0.9	0.3	41
3/VI . .	102	2.0	0.6	51	27	29	0.3	0.1	97
9	12	2.6	0.1	5	3/IX . .	40	1 8	0.3	22
15	31	2.3	0.3	13	9	35	1.2	0.3	29
21	32	2.3	0.2	14	15	34	1.1	0.6	31
27	28	1.5	0.5	19	21	20	0.8	0 2	55
3/VII . .	66	2.8	0.5	24	27	49	0.9	0.6	24
9	85	1·2	0.5	71	3/X . .	32	0.3	0.6	107

Прежде чем перейти к обсуждению всего представленного выше материала, изложим результаты определений хлора, брома и иода в водах атмосферных осадков — дождя и снега,— которые были собраны нами за период 1937—1940 гг. в Болшеве, Московской области. Дождевые воды мы собирали посредством нескольких больших стеклянных воронок, выставлявшихся наружу только во время дождя (во избежание загрязнения пылью). Снег собирался либо непосредственно с поверхности снегового покрова (сборы 1937/38 г.),

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 9

Среднемесячное содержание Cl, Br и J в воздухе Москвы и Болшева (в γ/м³)

Год и месяц	Cl		Br		J		Cl/Br	
	Болшево	Москва	Болшево	Москва	Болшево	Москва	Болшево	Москва
1938								
Сентябрь	16	29	—	3.1	0.45	0.40	—	1?
Октябрь	13	29	4.4	6.1	0.40	0.27	4	4
Ноябрь	33	27	2.7	1.2	0.20	0.14	15	13.
Декабрь	47	53	3.8	5.4	0.40	0.11	19	9.
1939								
Январь	34	39	1,7	2.1	0.04	0.60	17	19.
Февраль	27	65	1.5	1.2	0.18	0.27	21	63.
Март	76	71	0.8	0.8	0.16	0.08	104	105.
Апрель	90	120	1.3	1.8	0.03	0.07	79	102
Май	23	55	2.6	2.6	0.24	0.15	7	22.
Июнь	31	42	2.8	2.1	0.22	0 19	19	34.
Июль	52	54	2.1	2.6	0.56	0.33	36	21
Август	29	54	1.4	1.7	0.36	0.40	22	35.
Сентябрь	33	36	1.6	1.1	0.24	0.22	15	33.
Октябрь	28	30	2.1	2.4	0.12	0.74	20	36.
Ноябрь	25	97	2.0	3.1	0.36	0 20	15	54.
Декабрь	34	57	1.4	2.6	0.67	0.37	25	22.
1940								
Январь	56	129	3.0	3.6	1.30	0.78	35	45.
Февраль	139	102	2.3	1.7	0.34	0.48	52	96.
Март	146	107	2.0	0.9	1.65	1.57	214	63.
Апрель	87	79	1.3	2.6	0.78	0.98	121	41
Май	62	—	2.2	—	0.63	—	28	—
Июнь	41	—	2·1	—	0.34	—	20	—
Июль	60	—	1.3	—	0.52	—	61	—
Август	42	—	0.8	—	0.48	—	55	—
Сентябрь	36	—	1.2	—	0.40	—	32	—

Таблица 10

Среднее содержание Cl, Br и J в воздухе Москвы и Болшева (в γ/м³)

Станция	Период наблюдений	Cl			Br			J			Cl/Br		
		макс.	миним.	среднее	макс.	миним.	среднее	макс.	миним.	среднее	макс.	миним	среднее
Москва	С 15/IX 1938 г по 1/V 1940 г	314	13	65	15.1	0.0	2.3	68 5	0.0	0.41	317	2	44
Болшево	С 21/IX 1938 г по 1/V 1940 г	398	0	52	8 6	0.0	2.1	5.2	0.0	0.42	415	2	45
Болшево	С 21/IX 1938 г по 3/X 1940 г	348	0	51	8.6	0.0	2.0	5.2	0 0	0.34	415	2	45

либо при помощи большого фанерного помоста, специально построенного для этой цели и содержавшегося за все время сборов в необходимой чистоте (все остальные сборы снега). При помощи этих приспособлений мы получили воды в количестве, достаточном для анализа, характеризующем почти все снегопады и значительную часть дождей за длительные периоды времени,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 11

Содержание Cl, Br и J в дождевых и снеговых водах Болшева (в %)

Материал	Дата	Cl	Br	Cl/Br	J	Примечание
	1937					
Снег, выпавший при тихой погоде	5/XII	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	65	—	
Снег	12	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$	65	$7.9 \cdot 10^{-8}$	Сильные снегопады
»	16	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-7}$	45	$1.1 \cdot 10^{-7}$	
»	24	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-7}$	39	$1.4 \cdot 10^{-7}$	
	1938					
Снег, выпавший при сильной метели	4/I	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	90	$7.0 \cdot 10^{-8}$	
То же	14	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	51	$8.7 \cdot 10^{-8}$	
»	29	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	260	$5.0 \cdot 10^{-8}$	
Снег, выпавший при относительно тихой погоде	4/II	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	318	$4.8 \cdot 10^{-8}$	Сильные снегопады
Снег	13	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	203	$1.0 \cdot 10^{-7}$	
»	21	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	164	$7.3 \cdot 10^{-8}$	
Дождь. Сильный ливень	13/VI	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$	250	—	
То же	17	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-7}$	37	—	
» »	22/VII	$1.9 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
» »	16/IX	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-7}$	189	—	
	1939					
Дождь. Сильная гроза с ливнем	29/VII	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	154	—	
То же	3/VIII	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	122	—	
» »	11/IX	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-7}$	58	—	В ливне. 8.7 мм
» »	15	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	282	—	4.9 »
» »	23	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$	400	—	1.7 »
» »	24	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	229	—	1.1 »
» »	3/X	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	160	—	1.4 »
» »	17	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$	182	—	1.9 »
» »	28	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$	182	—	3.4 »
» »	25	$5.0 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	3.4 »
Дожди	2/VIII, 4/VIII и 27/IX	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	73	—	7.4 »
Снег Метель	21/XII	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-8}$	615	—	Всего выпало 11 мм
Снег Слабый снегонад с сильным ветром	22	$1.6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	
Снег. Сильный снегонад при слабом ветре	24	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	147	—	
Метель	25	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	200	—	
Снег Слабый, прерывающийся снегонад	30	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	383	—	
	1940					
Снег. Небольшой снегонад без ветра	2/I	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	90	—	
Снег. Слабый снегонад	6	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	584	—	
Снег Сильный снегонад	11	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	217	—	
Снег	12	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	60	—	

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 11 *(Продолжение)*

Материал	Дата	Cl	Br	Cl/Br	J	Примечание
Снег. Сильный снегопад. Мелкий снег	13/I	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	113	—	
Снег. Сильный снегопад Крупные хлопья	15	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-7}$	250	—	
Снег. Снегопад с ветром	16	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	174	—	
Снег. Метель	19	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	225	—	
» »	20	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	106	—	
»	22	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	310	—	
» Сильный снегопад	25	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	143	—	
Снег. Перемежающийся снегопад .	27	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-7}$	118	—	
Снег. Перемежающийся снегопад .	30	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$9.7 \cdot 10^{-7}$	21	—	
Снег. Метель	6/II	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	228	—	
» »	9	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	225	—	
» »	10	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-8}$	944	—	
»	11	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	600	—	
»	12	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	216	—	
» Снегопад с ветром	13	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	440	—	
Снег. Снегопад с ветром . . .	16	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-7}$	108	—	
Снег. Метель	17	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	823	—	
» »	18	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	465	—	
»	20	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	267	—	
» Метель	3/III	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	292	—	
»	9	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	572	—	
» Метель	12	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	400	—	
»	13	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-7}$	247	—	
»	16	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	177	—	

Таблица 12

Среднее содержание Cl, Br и J в водах атмосферных осадков (в %)

Снега 1937/38 г.		Снега 1939/40 г.		Все снега		Дожди 1938/39 г.		Все снега и дожди	
среднее	число определений	среднее	число определений	среднее	число определений	среднее	число определений	среднее	число определений
$4.01 \cdot 10^{-5}$	10	$9.5 \cdot 10^{-5}$	33	$8.23 \cdot 10^{-5}$	43	$1.18 \cdot 10^{-4}$	15	$9.14 \cdot 10^{-5}$	58
$4.30 \cdot 10^{-7}$	10	$3.95 \cdot 10^{-7}$	32	$4.04 \cdot 10^{-7}$	42	$5.91 \cdot 10^{-7}$	13	$4.48 \cdot 10^{-7}$	55
$8.5 \cdot 10^{-8}$	9	—	—	—	—	—	—	$8.5 \cdot 10^{-8}$	9
130	10	305	42	263	42	191	13	246	55

Снега сборов зимы 1937/38 г., напротив, характеризовали только сильные снегопады. В табл. 11 и 12 представлены полученные нами данные.

Содержание каждого из галоидов в водах осадков подвержено, таким образом, сильным колебаниям: концентрации хлора лежали в пределах от $1.7 \cdot 10^{-5}$ до $4.2 \cdot 10^{-4}$%, брома — от $8.8 \cdot 10^{-8}$ до $1.2 \cdot 10^{-6}$%, иода — от $4.8 \cdot 10^{-8}$ до $1.4 \cdot 10^{-7}$%. Средние величины для осадков разного типа представлены в табл. 12.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

При постановке работы по изучению аэрохимии галоидов нами, были поставлены следующие основные задачи: 1) выяснение средних содержаний в воздухе и осадках континента хлора, брома и иода. Как видно из предыдущего, соответствующие данные по первым двум галоидам отсутствуют; 2) выяснение специфического влияния городских условий на концентрацию в воздухе каждого из галоидов; 3) выяснение влияния метеорологических факторов на содержание в воздухе хлора, брома и иода и 4) общие геохимические выводы. Остановимся подробнее на каждом из этих вопросов.

Средние содержания галоидов в воздухе обеих станций, а также пределы колебаний представлены в табл. 12. Здесь следует прежде всего установить, в какой мере Болшево может быть рассматриваемо как точка, свободная от промышленных загрязнений. Близость Москвы, а также наличие промышленных предприятий в ряде пунктов этого района (в особенности Щелково и Мытищи) заставляло нас относиться с некоторой осторожностью к оценке воздуха Болшева как характерного для свободного от посторонних загрязнений пункта среднерусской равнины. Анализ полученных данных приводит нас, однако, к заключению, что эти загрязнения, несомненно, в некотором количестве поступающие в атмосферу, невелики и не влияют существенно на содержание в воздухе Болшева рассматриваемых элементов. За это говорит, во-первых, то, что все галоиды, а в особенности иод (и, вероятно, бром), вносятся в виде промышленных загрязнений в относительно малом количестве по сравнению с другими элементами, например, серой. На это указывал уже E. Quitmann (1940). Во-вторых, средние концентрации всех галоидов не повышаются сколько-нибудь заметно при ветрах, дующих со стороны Москвы или Щелкова,— основных возможных источниках загрязнений. Наконец, воды дождя и снега, несомненно, несущие в себе следы состава атмосферы, содержат в среднем количество хлора, равное или даже меньшее обычных для других, несомненно чистых пунктов, как об этом свидетельствует, в частности, сравнение полученных нами величин с теми, которые сообщаются в работах П. Коссовича, Я. Витынь и др.

Сравнивая полученные нами цифры с другими данными, сведенными в табл. 7—12, прежде всего отмечаем, что содержание хлора в воздухе Болшева значительно ниже, чем в остальных изученных в этом отношении пунктах, что, впрочем, и следовало ожидать, так как все они расположены в большей или меньшей близости от моря. Исключение представляют данные H. Godard и W. Seyer, более низкие, чем наши, что, повидимому, вызвано иной методикой забора проб (воздух фильтровался через ватный фильтр), не обеспечивающей полноты поглощения хлора. Немногие определения брома, проведенные на Черноморском побережье Е. Буркссром и др., также дали значительно более высокие результаты, чем это было найдено в Москве и Болшеве. В противоположность хлору и брому, иод многократно определялся как в прибрежных, так и в континентальных районах. Наши данные почти буквально совпадают с тем, что было получено в аналогичных условиях.

Специфическое влияние городских условий на содержание в воздухе галоидов хорошо видно при сравнении данных обеих станций. В табл. 10, помимо средних за весь период наблюдений, вычислена эта же величина для всех трех галоидов за период совместных наблюдений на обеих станциях. Полученные средние (для Болшева), почти не измененные, впрочем, последующей пятимесячной работой, заметно отличаются, поскольку дело касается хлора и брома, от соответствующих данных для Москвы. Именно: в Москве найдено в среднем хлора в 1.25 раза больше, а брома в 1.09 раза больше, чем в Болшеве. Содержание иода, напротив, на обеих станциях практически одинаково. Поскольку можно судить по единственной цифре E. Quitmann, воздух Москвы содержит почти столько же хлора, как и воздух большого промышленного центра — Берлина (где было найдено, повидимому, в среднем из ряда определений, 70 $\gamma/м^3$ Cl). Влияние промышленных загрязнений на содержание в воздухе иода, как уже указывалось, невелико, что нашло отражение и в наших данных.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Влияние метеорологических факторов на концентрацию в воздухе галоидов и других компонентов, вообще говоря, очень велико и неоднократно подчеркивалось различными исследователями. Наша работа в этом направлении была, к сожалению, сильно ограничена тем, что для основной станции — Болшева — мы вовсе не имели метеорологических наблюдений и вынуждены были пользоваться в обоих пунктах данными, полученными на метеостанции строительной площадки Дворца Советов, что вносит, понятно, некоторую неуверенность в выводах, касающихся Болшева.

Наибольшая закономерность наблюдается при рассмотрении среднемесячного хода концентрации хлора и, в меньшей степени, брома. Здесь совершенно ясно выступают два зимне-весенних максимума, повторяющихся на обеих станциях и вызванных, вероятно, повышенным притоком в атмосферу загрязнений, связанных с топкой печей. В соответствии со сказанным выше эти максимумы выражены значительно слабее для брома и иода. Характерно, однако, что максимальные величины для хлора и отчасти брома связаны не со всем отопительным сезоном, а лишь с некоторыми месяцами его, что, вместе с наличием аналогичных максимумов в Болшеве, где этот приток не имеет серьезного значения, свидетельствует об иной причине явления. Сопоставление хода концентрации галоидов с количеством осадков, выпавших за промежуток времени между наблюдениями, не дает возможности делать какие-либо определенные заключения о взаимной зависимости обеих величин. Очень существенно, что средние концентрации всех изученных элементов не повышаются при ветрах, дующих со стороны наиболее крупных возможных источников загрязнений болшевского воздуха (SW ветра со стороны Москвы и E ветра со стороны Щелкова), что доказывает отсутствие влияния их на состав воздуха Болшева.

Говоря о геохимических выводах, которые могут быть сделаны на основании наших и других приведенных здесь данных, нужно прежде всего повторить сказанное выше об общей недостаточности фактического материала для сколько-нибудь подробного суждения по этому вопросу. Тем не менее, кое-какие наблюдения в этом направлении имеются, и нам кажется целесообразным свести их, хотя бы лишь для того, чтобы получить самую общую ориентировку в аэрохимии галоидов. Для этого нужно наметить прежде всего средние концентрации каждого из них в воздухе районов двух основных типов — приморского и континентального. Для первых из них, как видно из табл. 5 и 6, имеются данные целого ряда авторов. Сообщаемый ими материал по хлору, однако, в большинстве отрывочен. Исключением являются цифры C. Woodrow (1937), E. Буркссра (1937) с его сотрудниками и H. Godard и W. Seyer (1936). К сожалению, все они получены посредством аппаратуры, не обеспечивающей полноты поглощения хлора из воздуха, работа же E. Буркссра не свободна также от ошибок другого рода. Совершенно ориентировочно поэтому мы примем содержание хлора в воздухе приморских районов равным $5 \cdot 10^{-5}$ % по весу, что является приблизительно средним из данных C. Woodrow и E. Буркссра и представляет величину того же порядка, как и те, что получены каждым из этих исследователей. В качестве данных для континентального района мы располагаем только собственными данными (если не считать отрывочных сведений в работах H. Cauer и E. Quitmann), дающими порядок содержания хлора в воздухе $2.5 \cdot 10^{-6}$ %. Имея в виду, что и они, вероятно, не учитывают всего хлора, мы примем в дальнейшем условно величину $4 \cdot 10^{-6}$ % Cl.

Как уже указывалось, единственные определения брома в воздухе приморского района принадлежат E. Буркссру, который нашел в среднем его содержание в воздухе равным 23.4 $\gamma/м^3$. Судя по подробно описанной методике определения брома, эта цифра заслуживает доверия и, вероятно, понижена лишь вследствие несовершенства использованной аппаратуры. Нельзя согласиться, кроме того, с точностью, которую он приписывает каждому отдельному анализу, если только вспомнить, что определение велось косвенным способом, из малого объема воздуха и с реактивами, дающими относительно значитель-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ную поправку. Подходя к оценке наших данных по брому в континентальном районе, мы повторим все сказанное в отношении хлора. Мы примем в дальнейшем средние содержания брома в районах обоих типов равными соответственно $3 \cdot 10^{-6}\%$ и $2 \cdot 10^{-7}\%$.

Данные по иоду у различных авторов сходятся значительно лучше, чем данные по хлору и брому, что объясняется, вероятно, большей разработанностью метода забора и определения этого элемента. Исключение представляют определения E. Буркера, резко отличающиеся от всех остальных.

Таблица 13

Средние содержания галоидов в воздухе приморских и континентальных областей (в %)

Характеристика воздуха	Cl	Br	J в %	Cl/Br	Br/J
Воздух приморских областей . .	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	17	15
Воздух континентальных областей	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	20	10

Не имея возможности судить, чем могло быть вызвано это превышение, оставим его материал в стороне и не будем его в дальнейшем учитывать. Есть основания полагать, что иод лучше других галоидов задерживается поглотителями различной конструкции, в особенности же колонками H. Cauer, поэтому будем считать, что сведенные в табл. 6 данные и наш собственный материал дают правильную характеристику содержания в воздухе этого галоида. В качестве средних величин по содержанию иода мы условно примем для континентального воздуха $2 \cdot 10^{-8}\%$, а для воздуха приморских областей — $2 \cdot 10^{-7}\%$. Нужно иметь в виду, что эти цифры как для иода, так и для других галоидов характеризуют только нижний слой тропосферы.

В табл. 13 сведены средние, условно принятые нами, содержания галоидов в воздухе различного типа, а также расчеты, показывающие их относительное количество. Надо полагать, что дальнейшие, более детальные работы по аэрохимии галоидов едва ли изменят порядок принятых величин.

Прежде чем обсуждать приведенные в табл. 13 величины, нужно остановиться на вопросе о возможных источниках галоидов в атмосфере. Солевой состав дождевых вод, так же как и нахождение в атмосфере хлора, издавна связывался с солями, выносимыми ветрами из моря вместе с брызгами. Было установлено, что эти соли могут переноситься ветрами на значительное расстояние. Так, например, еще A. Chatin сообщал о том, что воды осадков в Париже содержат больше хлора при ветрах, дующих с моря, по сравнению с ветрами иного направления. Связь между количеством хлора в осадках и удаленностью местности от моря отмечалась A. Müntz и другими авторами. A. Müntz установил, между прочим, что осадки высоких гор содержат меньше хлора, чем осадки низменных местностей, что отражается на составе водных потоков и растительности горных местностей, обычно более бедных хлором по сравнению с низменными. Исследуя состав вод кавказских ледников Адиши и Гуль, мы пришли к тому же заключению, интересному в том отношении, что оно устанавливает границу высоты слоя тропосферы, находящегося под сильным влиянием моря.

Приводим полученные нами данные (см. таблицу на стр. 37).

Просачиваясь сквозь почву, осадки питают грунтовые воды и верховодки, содержание хлора в которых, если нет каких-либо дополнительных источников его, определяется концентрацией хлора в осадках. Подземные воды местностей, удаленных от моря, содержат в таких случаях относительно пониженное количество хлора. «Изохлоры», установленные в ряде штатов Америки D. Jackson (1905), так же как и во многих других местностях, идут параллельно морскому берегу.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Морские соли, особенно во время штормов, могут быть занесены на сушу на значительное расстояние от берега. Так A. Wilson (1912) сообщает о следующем наблюдении, сделанном им в центральной части Англии: сильный штормовой ветер, дувший с моря, перенес морские соли, образовавшие инкрустации на окнах дома, на расстоянии 50 миль от берега. Вода дождя, выпавшего при этом, содержала 171 мг/л хлора в виде хлоридов. Аналогичные наблюдения были сделаны ранее A. Wilson, Ch. Brook (1895) и рядом других лиц во многих пунктах центральной Англии, расстояние которых от морского

	Cl	Br	J	Cl/Br
Вода ледника Адиши (Сванетия, 2 296 м над уровнем моря)	$3.3 \cdot 10^{-5}$%	$1.5 \cdot 10^{-7}$%	$8.5 \cdot 10^{-8}$%	220
Вода ледника Гуль (Сванетия, 2 789 м над уровнем моря)	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-8}$	$9.1 \cdot 10^{-8}$	< 21

берега достигало 65 миль. Сильное влияние моря обычно ограничивается сравнительно узкой прибрежной полосой. С. Доброклонским и П. Вавиловым, которые провели в Крыму специальные наблюдения в этом направлении, были получены следующие цифры: при выносе через 1 м береговой полосы вместе с водяными брызгами 90 г хлора, на расстоянии 25 м от берега высаживается на каждый квадратный метр поверхности 3.6 г хлора, на расстоянии 50 м — 0.81 г хлора и на расстоянии 100 м — 0.15 г хлора. К тому же выводу приводят данные K. Leeflang (1938), определявшего количество хлора и других компонентов в водах осадков, собранных одновременно на различных расстояниях от берега. Воды станции, находящейся в 0.44 км от берега, содержали в среднем 16.2 мг/л хлора, на станции, удаленной на 2.28 км, было найдено 9.1 мг/л, на 3.00 км — 7.5 мг/л, на 5.60 км — 6.5 мг/л, на 48.0 км — 4.0 мг/л и, наконец, на 86 км — 3.2 мг/л хлора.

Тем не менее количество хлора (и брома), занесенное через атмосферу на сушу, может достигать весьма значительных величин, что послужило в свое время для F. Posepný (1877) основанием привлечь занесенные таким образом морские соли для объяснения генезиса соляных отложений. Позднее W. Ackroyd (1901) высказал и защищал точку зрения, согласно которой до 99% хлора, выносимого реками, было занесено на континент с моря и только 1% обязан своим происхождением выветривающимся горным породам. Участие морского хлора и других «циклических солей» в формировании соляной массы речной воды обычно оценивается меньшими цифрами, лежащими в пределах 10% от всего хлора речного сноса (J. Joly, F. Clarke); J. Joly (1901), в частности, привел ряд соображений против преувеличенных, по его мнению, цифр W. Ackroyd, характеризующих влияние моря на самый состав рек. Однако, оставляя в стороне эти оценки и основываясь только на точных и достаточно многочисленных определениях хлора в водах осадков, можно видеть, что количество хлора (и брома), так же как и других солей, вымываемых ежегодно из атмосферы осадками, достигает достаточно внушительных величин порядка десятков кг/га хлора ежегодно. Эти данные послужили в свое время основанием для Г. Высоцкого отметить важную роль хлора осадков для режима этого элемента в почвах засушливых районов. На этом же вопросе позднее останавливался П. Коссович и другие. Несомненно, что главная часть этого хлора — морского происхождения, хотя в отдельных случаях необходимо считаться с фактом местного переноса хлора и других компонентов посредством атмосферы.

Морской воздух, находящийся над континентом, не только быстро теряет значительную часть своего хлора, но и претерпевает весьма существенные изменения в относительном количестве отдельных компонентов. Ниже мы

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

вернемся к этому вопросу в связи с рассмотрением относительного количества хлора и брома, здесь же остановимся только на других данных. К сожалению, сколько-нибудь подробные анализы вод атмосферных осадков почти отсутствуют, и, за немногим исключением, мы располагаем только данными для хлора и сульфатов. Н. Коссович, на работу которого мы уже много раз ссылались, делает сводку средних содержаний Cl и SO_3 в осадках ряда местностей. Отношения SO_3/Cl колебались в пределах от 5.57 до 0.25, в то время как для моря эта величина равна 0.116. Но даже и осадки, выпавшие в непосредственной близости к морю, характеризуются сильно измененным отношением SO_3/Cl и другими. В уже цитированной работе K. Leeflang приводятся следующие данные для осадков ряда приморских станций (Голландия):

Таблица 14

Состав осадков приморских станций (по Leeflang)

Расстояние станции от берега	0.44	2.28	3.00	5.60	48	80
Cl, мг/л	16.2	9.1	7.5	6.5	4.0	3.2
SO_4, »	5.6	4.8	4.3	5.1	4.6	4.4
Mg, »	1.7	1.3	1.2	1.1	1.0	0.8
Na + K, мг/л	7.9	4.1	3.9	2.8	2.0	—
SO_4/Cl	0.35	0.53	0.57	0.78	1.1	1.4
Cl/Mg	9.5	7.0	6.2	5.9	4.0	4.0
Cl (Na + K)	2.1	2.2	1.9	2.3	2.0	—

Для морской воды эти отношения равны: $SO_4/Cl = 0.139$, $Cl/Mg = 14.8$, $Cl\ (Na + K) = 1.77$. Таким образом, уже ближайшая к морю станция заметно отличалась от моря по составу своей воды, и это различие постепенно увеличивалось по мере удаления от берега. Нужно отметить, что далеко зашедший метаморфизм состава соляного остатка осадков протекает уже в узкой прибрежной полосе шириной в несколько километров. Еще большее различие между составом солей осадков и моря констатировал J. Schröder (1876).

Переходя к оценке количеств хлора, переходящих ежегодно в атмосферу из моря, мы воспользуемся подсчетами H. Köhler (1937), который считает, что количество воды, разбрызгиваемой ежегодно морем, равно $5.628 \cdot 10^{16}$ см^3. Полагая, что морская вода содержит 2.0% Cl, $6.7 \cdot 10^{-3}$% Br и $5 \cdot 10^{-6}$%J, получим, что ежегодно переходит в атмосферу $1.12 \cdot 10^9$ тонн хлора, $3.77 \cdot 10^6$ тонн брома и $2.8 \cdot 10^3$ тонн иода. Эти данные, вероятно, близкие к действительности, поскольку дело касается двух первых галоидов, повидимому, слишком низки для иода. Еще Th. Fellenberg указывал на наличие перехода иода морской воды в воздух. Позднее H. Cauer непосредственными опытами доказал частичную потерю иода щелочными растворами, что объясняет относительную бедность иодом как самого моря, так и природных и искусственных рассолов. На основании этих соображений следует повысить приведенную цифру ежегодного ухода иода из морской воды, хотя пока еще неясно, какова именно должна быть эта поправка.

В числе других источников галоидов атмосферы необходимо отметить вулканические выделения, на которых мы специально остановимся в одной из последующих глав. Масштаб этих явлений, как показывает ориентировочный подсчет, оценивается цифрами порядка $n \cdot 10^6$— $n \cdot 10^7$ тонн ежегодно для хлора и $n \cdot 10^4$— $n \cdot 10^5$ тонн для брома. Если эти данные верны, то галоиды вулканического происхождения составляют сравнительно незначительную долю в общем балансе атмосферы. Не могут иметь аэрохимического значения также выделения свободного хлора (вероятно, также брома и иода), допускаемые как результат местных окислительных процессов (см. работы J. Don, 1898 и T. Rickard, 1902, в которых отмечается роль свободного хлора, образовавшегося в результате реакции между кислыми растворами, содержащими ион хлора, и высшими окислами марганца, в геохимии золота).

Оценка общей массы галоидов, содержащихся в атмосфере, наталкивается

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

на полное отсутствие данных для хлора и брома не только в верхних ее слоях, но даже и на небольших высотах. Косвенным свидетельством быстрого убывания их концентрации с высотой могут послужить цифры по содержанию хлора и брома в осадках высоких гор и в ледниковых водах, о чем уже упоминалось выше. Иод, для которого имеются непосредственные определения, также содержится в воздухе на высоте в меньших количествах. Можно полагать, что занос значительных количеств галоидов на большие высоты — порядка десятка тысяч метров — лишь изредка осуществляется крупными вулканическими извержениями, выбросы которых часто очень богаты хлоридами (а также, вероятно, бромидами и иодидами). Постоянный спутник хлора — натрий, связанный с ним в атмосфере (по крайней мере отчасти) общностью происхождения из морской воды, констатирован с несомненностью в высоких слоях атмосферы по наличию в радиации ночного неба характерных для него линий. J. Cabannes, J. Dufay и J. Ganzity (1938) оценивают высоту возникновения этих линий в 130 км. Они отвергают, однако, земное происхождение натрия на этой высоте, не приводя, впрочем, сколько-нибудь веских доказательств своего мнения. Из всего этого материала можно только заключить, что цифры, приведенные в табл. 7—10, характеризуют лишь нижний слой тропосферы, не превышающий, быть может, по своей мощности одного километра или даже нескольких сотен метров.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что наибольшее значение для аэрохимии брома и хлора имеют процессы выноса обоих галоидов из моря в атмосферу и дальнейшей метаморфизации солевого состава воздуха над континентом. Последний процесс, заметно протекающий уже в сравнительно узкой прибрежной зоне, выражается в потере воздухом основной массы содержавшихся в нем солей и в изменении количественных соотношений между ними. Легко объяснить потерю воздухом внесенных в него из моря солей вымыванием их атмосферными осадками, для которых частицы соли могут явиться, как полагает H. Köhler и др., ядрами конденсации, но изменение относительных количеств между компонентами часто трудно объяснимо. Говоря о галоидах, нужно прежде всего обратить внимание на отношения Cl/Br и Cl/J. Характерно чрезвычайно высокое относительно хлора содержание брома и иода, в то время как относительные количества их близки к обычным для других объектов (кроме морской воды). Если относительно высокое содержание в воздухе иода легко объяснимо дополнительным приходом этого элемента в атмосферу из почв и морской воды за счет окисления иодидов до свободного иода, то для брома мы не знаем процессов, ведущих к такому результату. Можно было бы представить себе два основных процесса, ведущих к наблюдаемым в атмосфере отношениям Cl/Br. Первый из них должен удалять из атмосферы хлор в относительно бо́льших количествах, чем бром. Если этим дехлорирующим фактором являются атмосферные осадки, то они должны были бы характеризоваться отношением Cl/Br бо́льшим, чем воздух и морская вода. Как видно из приведенных выше данных, первое условие действительно имеет место, но второе не соблюдается.

Однако нужно иметь в виду следующее: по методу забора образцов осадков мы преимущественно располагали водами сильных снегопадов и, в особенности, сильных дождей. За некоторые периоды времени мы собирали даже снег только сильных снегопадов (зима 1937/38 г.). Между тем, при выводе средних величин отношений Cl/Br для осадков нужно учитывать, во-первых, все случаи выпадения осадков и, во-вторых, каждому из них при расчетах придавать удельный вес, соответствующий массе выпавшей воды. В нашей работе мы не имели возможности вести необходимые измерения, тем не менее некоторые данные относительно того, как должно было измениться отношение Cl/Br, мы получили. В табл. 12 приведены отдельно расчеты отношения Cl/Br для сильных снегопадов 1937/38 г., дождей, выпавших летом 1938 и 1939 гг., также преимущественно сильных. Как видно, отношение Cl/Br в обоих случаях значительно ниже средней величины 246. С другой стороны, снега 1939/40 г., представляющие почти все снегопады этого периода, характеризуются отношением

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Cl/Br = 305, т. е. значительно более высоким. Надо полагать, учитывая сказанное, что именно к этой величине приближается истинное отношение Cl/Br в осадках, и в этом случае характерные концентрации обоих галоидов в воздухе как будто находят себе некоторое объяснение, хотя попрежнему остается неясным, почему хлор и бром с различной интенсивностью вымываются из воздуха осадками. Напомним, что по данным, приведенным выше (K. Leeflang), это явление присуще не только хлору и брому, но также другим компонентам воздуха. Второе возможное объяснение найденных отношений Cl/Br атмосферы сводится к допущению наличия в ней источника галоидов, значительно обедненного хлором. Мы не знаем, однако, на поверхности земли столь мощного и своеобразного по составу источника, который мог бы вызвать необходимое изменение состава атмосферы.

Как уже указывалось, в нашем распоряжении данных далеко не достаточно для того, чтобы разрешить эти и некоторые другие, уже поставленные вопросы аэрохимии галоидов. Ограничимся поэтому теми материалами и соображениями, которые изложены выше, и приведем только в заключение некоторые расчеты по количеству галоидов, вносимых ежегодно в почву вместе с осадками. Мы используем при этом данные для Московской обл., для которой лично собирали материал. Для расчетов примем среднее количество осадков, выпадающее ежегодно в Москве, равным 536 мм (см. данные, полученные на метеорологической станции в Петровско-Разумовском в среднем за 33 года наблюдений, сообщенные В. Власовым) и средние содержания хлора и брома в атмосферных водах равными $9.14 \cdot 10^{-5}$% и $4.48 \cdot 10^{-7}$%. Из этих данных получим ежегодный приход в почву хлора, равный 4.90 кг/га и брома — равный 24.0 г/га. Этими цифрами, для брома почти не отличающимися от принятых в одной из наших предыдущих работ, мы будем пользоваться во всех случаях, где это будет необходимо.

IV. БРОМ В ПРЕСНЫХ И СОЛЕНЫХ ВОДАХ СУШИ

Ниже, в классификации вод на пресные, соленые и рассольные, следуя классификации академика В. И. Вернадского, будем подразумевать под пресными воды, содержащие до 10^{-1}% растворенных веществ, под солеными — воды, содержащие от 10^{-1} до 5% растворенных веществ, и рассольными — воды, содержащие больше 5% растворенных веществ. Объединяя в одну главу воды двух различных классов, мы руководствуемся тем общим для пресных и соленых вод суши принципом, что как те, так и другие обязаны своим солевым составом факторам, имеющим более или менее ограниченное пространственное и временное значение. Солевой состав рек и озер, включая сюда также Каспийское и Аральское моря, определяется как качественно, так и количественно процессами, протекающими в течение сравнительно ограниченного времени, на сравнительно ограниченной части земной поверхности, для которой реки служат дендрирующим фактором, а озера — бассейнами сноса и накопления. В противоположность этому, солевой состав океана, содержащего основную массу соленых вод гидросферы, лишь в незначительной степени создается веществами речного сноса с суши, приближаясь к составу вулканических и фумарольных продуктов и оставаясь, повидимому, неизменным в течение целых геологических периодов.

Изучение содержания брома в текущих и замкнутых водоемах, а в особенности относительное количество его по сравнению с другими элементами, поведение которых в условиях биосферы нам известно лучше, чем для брома, дает возможность получить итог геохимических процессов, разыгрывающихся на целой большой территории, размер и границы которой определяются величиной бассейна данной реки или же ряда рек, если речь идет о бессточном озере, какими являются, например, Каспийское и Аральское моря. Вместе с тем, охватывая исследованием ряд рек, мы получим представление о величине ежегодного речного сноса брома в океан. Не останавливаясь больше на

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 15

Содержание Cl и Br в речных водах (в %)

Река	Место сбора	Дата	Cl	Br	Cl/Br
Об	г. Томск	X 1935	—	$1.05 \cdot 10^{-6}$	—
Дон	г. Ростов	X	—	$8.15 \cdot 10^{-6}$	—
»	г. Новочеркасск	Лето 1940	$8.58 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-5}$	613
Днепр	г. Киев	—	—	$8.8 \cdot 10^{-7}$	—
»	г. Днепропетровск	X 1935	—	$1.96 \cdot 10^{-6}$	—
Уров	Падь Проходная (Вост. Забайкалье)	VI	—	$1.7 \cdot 10^{-7}$	—
Газимур	Выше впадения р. Золы (Вост. Забайкалье)	VII	$4.89 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-6}$	27,6
Зола	Пос. Каребюл (Вост. Забайкалье)	VII	—	$1.74 \cdot 10^{-6}$	—
Нева	с. Ивановское	XI 1940	$3.74 \cdot 10^{-4}$	$2.46 \cdot 10^{-6}$	152
Волга (средняя проба из 10 образцов)	г. Калинин	VIII 1935	—	$1.05 \cdot 10^{-6}$	—
То же	г. Козьмодемьянск	VII 1936	$8.26 \cdot 10^{-4}$	$2.45 \cdot 10^{-6}$	337
Кама	г. Молотов	IX 1939	$5.30 \cdot 10^{-3}$	$4.03 \cdot 10^{-6}$	1 320
Чусовая	500 м выше устья	VIII	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$2.28 \cdot 10^{-6}$	939
Сылва	У ст. Сылва	IX	$1.68 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-6}$	797
Сызрань	100 м выше устья	—	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	2 060
Чайва	100 м выше устья	VIII	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-8}$	2 410
Москва-река	Рублево	IX 1935	—	$8.8 \cdot 10^{-7}$	—
» » (водопровод)	Москва	III 1936	—	$6.9 \cdot 10^{-7}$	—
Клязьма	Болшево	IV 1935	—	$1.05 \cdot 10^{-6}$	—
»	»	Осень 1936	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$2.53 \cdot 10^{-6}$	648
Вятлуга	Мелковка	VII	$5.16 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-6}$	309
Шлеть	Степанкино	VII	$2.48 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-6}$	226
Рутка	Рутка	VII	$5.42 \cdot 10^{-4}$	$1.99 \cdot 10^{-6}$	273
Б льшая Кокшага	Козьмодемьянский тракт	VII	—	$1.85 \cdot 10^{-6}$	—
Малая Кокшага	3 км выше д. Лопсола	1939	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$4.78 \cdot 10^{-6}$	586
То же	Ст. Куяр	1939	$4.22 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{-6}$	205
Вонжа	Верхн. Вонжеполь	VII 1936	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-6}$	110

значении работы подобного рода, мы перейдем к изложению имеющегося в этом направлении материала, ограничив себя при этом рассмотрением данных, относящихся к рекам, пресным и соленым озерам и отчасти грунтовым водам и верховодкам.

Литературные данные по содержанию брома в пресных водах чрезвычайно ограничены. За исключением старых качественных данных E. Marchand, отметившего, что все природные воды содержат бром и иод, мы не встречаем больше работ, посвященных этому вопросу, вплоть до тридцатых годов, когда A. Damiens в кратком очерке были сведены данные, полученные им и его сотрудниками, по распространению рассеянного брома в природе. Для реки Сены им указывается концентрация брома, равная $5 \cdot 10^{-7}$%, при отношении Cl/Br = =3700, для воды парижского источника (Source de Paris) — $1.5 \cdot 10^{-6}$% и Cl/Br = =1080. Содержание брома в водах ряда больших южноамериканских рек недавно определялось также E. Backmann и F. Pertini (1940), которые не могли, однако, определить его ни в одном случае. Отрицательные результаты, несомненно, были вызваны малой чувствительностью примененного метода.

Для того чтобы восполнить этот важный пробел в геохимии брома, еще в 1935 г. мы предприняли многочисленные определения брома в пресных водах, ныне частично опубликованные (1944). В нижеследующих табл. 15, 16, 17 сведены данные, полученные в течение нескольких лет работы.

Как видно из приведенного материала, концентрация брома в водоемах обоих типов подвержена значительным колебаниям. Средние, максимальные

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 16

Содержание Cl и Br в водах пресноводных озер (в %)

Озеро	Место сбора	Дата	Cl	Br	Cl/Br
Байкал	С глубины 1000 м . .	—	$7 \cdot 10^{-5}$	$2.52 \cdot 10^{-7}$	278
Плещеево	г. Переяславль, Ярославской обл.	X 1938	$4.44 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-7}$	3 490
Сенеж	Солнечногорская, Московской обл.	VII 1938	$2.38 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	794
Кожла-Сола	Кожла-Сола, Марийской АССР	1939	$3.02 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$	454
Светлое	Московская обл. . . .	VIII 1938	$7.61 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	2 380
Большое Медвежье	» » . . .	VII 1938	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$	796
Малое Медвежье	» » . . .	VIII 1938	—	$3.8 \cdot 10^{-7}$	—
Бисерово	» » . . .	IX 1940	$3.70 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-6}$	366
Васильевское	» » . . .	IX 1938	—	$6.5 \cdot 10^{-7}$	—
Долгое	» » . . .	VII 1938	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	360
Заболоченное озерко	Мал. Параты, Марийской АССР	VII 1936	—	$4.8 \cdot 10^{-7}$	—
Заболоченное озерко	Елагино, Марийской АССР	VII 1936	—	$3.0 \cdot 10^{-7}$	—
Булычино Болото	Московская обл. . . .	VII 1938	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$	459
Орлово	» » . . .	VII 1938	$5.68 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$	1 230

Таблица 17

Средние содержания Cl и Br в пресноводных водоемах (в %)

Типы водоемов	Br			Cl	Cl Br
	Максим.	Миним.	Среднее		
Все реки	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-8}$	$2.10 \cdot 10^{-6}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	709
Гумусовые реки	—	—	$1.73 \cdot 10^{-6}$	—	—
Все озера	$1.01 \cdot 10^{-6}$	$1.27 \cdot 10^{-7}$	$4.50 \cdot 10^{-7}$	$3.58 \cdot 10^{-4}$	1 061
Гумусовые озера	—	—	$4.90 \cdot 10^{-7}$	—	—

и минимальные величины сведены в табл. 17. Разберем в отдельности данные для рек и озер.

Реки. Среднее содержание брома в речных водах, на основании исследования 21 реки, равно $2.10 \cdot 10^{-6}$ % — величине, почти равной тому, что было нами найдено в одной из предыдущих работ. Наибольшие содержания брома были определены для рр. Дона и Камы, что, вероятно, связано с тем, что первая из них в своем нижнем течении проходит через засушливые районы, а вторая в исследуемой области питается водами, в которые проникают соли пермских соляных залежей. Последнее предположение подтверждается тем обстоятельством, что воды как р. Камы, так и исследованных притоков ее (Чусовая, Сылва и др.), характеризуются не только более или менее повышенным содержанием хлора и брома, но также и значительно повышенным отношением Cl/Br, что вообще характерно для соляных отложений. Нужно, впрочем, заметить, что отношение Cl/Br повышено, по сравнению с морским, почти для всех изученных рек, что нашло свое отражение в среднем значении этой величины. На этом общем фоне имеются, однако, целые области, где при относительно нормальном содержании брома концентрация хлора, а следовательно, и величина отношения, резко понижены. К числу таких районов следует отнести, например, Восточное Забайкалье, содержание хлора во многих реках которого не превышает, по данным А. П. Виноградова (1939), $1 \cdot 10^{-4}$% и часто спускается до $n \cdot 10^{-6}$% (р. Уров у Козулина — $6.5 \cdot 10^{-6}$, падь Еканга $3.9 \cdot 10^{-6}$ % Cl). Отношение Cl/Br для двух исследованных рек этого района

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

не превышает 28. Нужно заметить при этом, что причина аномальных отношений лежит в хлоре, а не в броме, так как воды этих рек обладают лишь слегка пониженной степенью минерализации, которой обычно соответствуют гораздо более высокие содержания хлора.

Содержание брома, так же как и других компонентов в речных водах, подвержено значительным колебаниям, которые можно видеть из некоторых данных табл. 15. Так, для р. Клязьмы концентрация брома в двух пробах различалась почти в 2.5 раза. Заметны также колебания в составе донской воды (различие в 1.72 раза). На примере р. Мал. Кокшаги можно также проследить изменяемость состава воды по течению. Верховья этой реки характеризуются сравнительно высоким отношением Cl/Br, в то время как в среднем ее течении — там, где получает преобладающее значение питание реки гумусовыми водами, — величина Cl/Br понижается до 205.

Очень большой интерес представляет анализ величины Cl/Br, который позволяет делать некоторые выводы относительно судьбы брома атмосферных осадков, воды которых в основном питают реки. Большое число определений весьма значительно изменило прежде всего среднюю величину этого отношения, которая раньше равнялась 314, а теперь, с учетом нового материала, повысилась до 709. Эта величина, зависящая от геохимической истории как хлора, так и брома, естественно определяется каждым из галоидов, независимо друг от друга. Необходимо поэтому решать в каждом отдельном случае, какой именно галоид и вследствие какого именно процесса вызвал смещение отношения. В качестве стандарта, с которым следует вести сравнение, в данном случае нужно принять отношение Cl/Br в водах атмосферных осадков. За отсутствием каких бы то ни было иных определений укажем величину 246, полученную нами для подмосковного района. Как показывает просмотр данных табл. 15, 69% всех изученных рек имеют отношение Cl/Br большее 246. В некоторых случаях это, несомненно, вызывается дополнительным приходом хлора из древних (пермских) отложений солей (р. Кама и ее притоки), но это объяснение не везде применимо, и для ряда других рек нужно искать процессы, удерживающие бром из атмосферных вод предпочтительно перед хлором. Нужно полагать, что это обеднение связано с общей тенденцией брома более энергично, по сравнению с хлором, задерживаться растительными остатками, получившими бром еще при жизни растения. Помимо этого, не исключена возможность того, что бром поглощается уже образовавшимся органическим веществом почв торфов и т. п., а также их коллоидной фракцией, аналогично тому, как это имеет место для иода. Бром в этом отношении обладает новым свойством, практически отсутствующим у хлора. Некоторые случаи резко пониженного отношения Cl/Br (реки Восточного Забайкалья) уже разобраны выше.

Среди факторов, которые могли бы оказать влияние на содержание брома в речных водах, заслуживают специального упоминания торфяные болота и торфяники. Как будет видно из следующей главы, торф отличается относительно очень высоким содержанием брома, которое вызвано отчасти накоплением этого элемента из остатков растений-торфообразователей и отчасти, быть может, поглощением его из воды атмосферных осадков. Учитывая высокую адсорбционную способность торфов, с одной стороны, и высокое содержание в них брома, с другой, можно было бы ожидать два рода взаимодействия торфа со связанными и соприкасающимися с ним водами: 1) торф обогащает их бромом и 2) торф задерживает бром, имеющийся всегда в воде. В качестве третьей возможности можно допустить отсутствие какого бы то ни было воздействия торфа на воды. Обратимся за ответом к табл. 17, где приведено отдельно среднее содержание брома в реках, связанных с заторфованными водоемами. Из всех рек табл. 15 сюда вошли рр. Ветлуга, Илеть, Рутка, Б. и М. Кокшага, значительная часть бассейна которых расположена в пределах пониженной, богатой болотами части Марийской АССР и Горьковского края. Воды каждой из этих рек обогащены растворимыми органическими веществами, сообщающими им более или менее интенсивную коричневую окраску. Как видно из

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

данных, среднее содержание брома в заторфованных реках почти равно среднему из анализов для всех изученных рек, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния торфов на бромный баланс водоемов этого типа.

О з е р а. Среднее содержание брома в озерных водах, полученное на основании исследования 14 пресноводных озер, равно $4.57 \cdot 10^{-7}$% Br, количество которого в отдельных водоемах значительно более постоянно, чем это было найдено для рек. Аналогично тому, как это имеет место для речных вод, относительное количество брома и здесь сильно понижено, и средняя величина отношения Cl/Br равна 1061. Случаи, когда величина Cl/Br меньше соответствующего значения для вод атмосферных осадков, здесь вообще отсутствуют. Нет никакого сомнения, что это явление вызвано причинами, на которые мы указали выше, говоря о реках: бром, захваченный растительностью бассейна стока озера и отчасти растительностью самого озера, надолго задерживается в почвах, торфяниках и в самих озерных отложениях. Несмотря на то, что часть этого брома рано или поздно должна все же попасть в озеро, некоторая его доля теряется для данного водоема безвозвратно. Можно полагать, что на данном примере мы встречаемся с новым способом влияния органического вещества почв, торфов и т. п. на гидрохимию брома, отличным от того случая воздействия, который был разобран выше на примере рек. Если там речь шла об уже образовавшемся торфе, который, как на это указывает сообщенный материал, не влияет на содержание брома в связанных с торфом водах, то здесь мы имеем дело с новообразованием органического вещества, захватывающего при этом, помимо других химических элементов, также и бром, в дальнейшем прочно удерживающийся в растительных остатках. Некоторая часть брома, вносимого ежегодно с атмосферными осадками и освобождающегося при разрушении материнской породы почвы и т. п., при этом будет временно потеряна для пресных вод, и это должно сказаться прежде всего на отношении Cl/Br в речных и озерных водах, так как, в отличие от брома, хлор легко вымывается из этих образований. Что касается влияния на содержание брома в озерных водах уже образовавшихся торфяников, то здесь мы приходим к тому же заключению, как и в случае речных вод. Данные табл. 17 это иллюстрируют. К числу озер, связанных с торфами, отнесены все водоемы, табл. 16, начиная с Мал. Медвежьего озера. Все гумусовые озера расположены в порядке повышения степени гумификации их воды. Крайние представители озер чрезвычайно резко отличаются друг от друга: вода оз. Орлова содержит столь высокое количество гумусовых веществ, растворенных и диспергированных, что она не только окрашена в темнобурый цвет, но и сильно опалесцирует. Вода оз. Мал. Медвежье, напротив, окрашена незначительно.

Для проверки предположения о возможной химической связи брома гумусовых вод с растворенными органическими веществами был проведен опыт коагуляции сильно гумусовой воды оз. Булыгино Болото. Коагуляция была осуществлена посредством добавки к воде озера небольшого количества алюмоаммиачных квасцов и едкого кали с последующим пропусканием в воду тока углекислоты до максимального выпадения осадка гидроокиси алюминия вместе с увлеченными им органическими соединениями. Полученная, по отделении осадка, почти бесцветная вода содержала практически то же количество брома ($8.27 \cdot 10^{-7}$% вместо $8.04 \cdot 10^{-7}$%), как и до опыта. Бром не содержался, таким образом, в воде в виде поддающихся коагуляции органических соединений, составляющих в данном случае основную массу органики воды водоема.

Абсолютное содержание брома в речных водах в несколько раз превышает концентрацию его в водах атмосферных осадков, которые, повидимому, могут быть рассматриваемы в качестве главного источника брома многих рек. Несомненно, что некоторое количество брома поступает в грунтовые воды, а вместе с ними и в реки, из осадочных и эруптивных пород, однако мало вероятно, чтобы общая масса этого брома составляла значительный процент от того общего количества, которое ежегодно вносится из атмосферы осадками. За это говорит прежде всего то явление, что количество брома, выносимое данной речной системой, одного порядка с количеством брома, содержащимся в осад-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ках бассейна этой системы. Некоторые подсчеты указывают на это. А. Роде в своей работе, посвященной подзолообразовательному процессу (Роде, 1937), подробно останавливаясь на водном режиме подзолистых почв, приходит к заключению, что от 20 до 40% общего количества атмосферных осадков расходуется на внутрипочвенный (а также поверхностный) сток, в то время как остальные 80—60% составляют расход на испарение и транспирацию. A. Penck определил речной сток бассейна верхней Эльбы равным в среднем 28% от количества выпавших в этом районе осадков. Таким образом, примерно 25—30% воды, оставшейся от всей ее массы, выпавшей за год в виде дождя и снега, формируют речной сток и несут в себе 50% одновременно поступившего с ними брома, в то время как остальные 50% брома были потреблены растительностью за вегетационный период. Фактически, однако, часть брома, потребленного растительностью, возвращается обратно в грунтовые воды и верховодки, так как некоторая доля растительного отпада прошлых лет, минерализуясь, отдает бывший в нем до того времени связанным бром. Как окончательный результат мы должны допустить, что концентрация брома в питающих реки водах, а следовательно, и в самих речных водах, должна по крайней мере в 2—3 раза превышать концентрацию брома в воде атмосферных осадков. Что такая концентрация действительно имеет место, показывают многолетние лизиметрические наблюдения, проведенные в Ротамстедте (Англия) N. Miller (1906). Общее содержание хлора в лизиметрических водах за весь период работы практически совпадало с количеством его, внесенным за то же время атмосферными осадками, однако концентрация хлора в последних была примерно вдвое слабее по сравнению с водами лизиметра, в соответствии с тем, что половина воды осадков подверглась испарению и транспирации. Таковы же цифры, полученные при лизиметрических опытах Я. Витынь (1911). Обращаясь к брому, нетрудно видеть, что содержание его в рр. Клязьме и Москве, т. е. в районе, где были проведены определения брома в осадках и где, кроме того, в грунтовые воды не поступают дополнительно соли из соляных залежей и с обогащенных солями почв (как это имеет место для рр. Кама и Дон),— содержание брома действительно в 2—4 раза выше, чем в водах осадков. Заметим кстати, что обогащение того же порядка для Москвы-реки и Клязьмы имеет место и для хлора, содержание которого для первой из этих рек, по данным С. Озерова, равно $2.1 \cdot 10^{-4}$% (среднее), а для Клязьмы — $6 \cdot 10^{-4}$% (см. нашу сводку, 1939).

В заключение даем подсчет общего количества брома, выносимого ежегодно реками в море. В качестве основы воспользуемся, с одной стороны, цифрами F. Clarke по общей массе хлора, выносимой реками ($155\,350 \cdot 10^3$ тонн), и, с другой стороны, средним отношением Cl/Br, найденным нами для рек (709). Таким образом получим, что ежегодный вынос реками брома в море достигает величины $2.19 \cdot 10^5$ тонн.

Говоря о поверхностных пресных водах, нельзя оставить без внимания иловые воды, хотя и относящиеся по классификации академика В. И. Вернадского (1933—1936) к совершенно иной группе, чем первые, но генетически тесно с ними связанные. Подходя к иловой воде с иной точки зрения, можно ее рассматривать в качестве жидкого компонента ила, более изменчивого, однако, по своему составу, чем сам ил, и чутко реагирующего как на процессы, проходящие в твердых и газообразных компонентах последнего, так и на изменение состава поверхностной воды водоема. В некоторых случаях на состав иловых вод оказывают влияние грунтовые воды и верховодки.

Поскольку дело касается галоидов (в значительной степени, впрочем, и большинства других химических элементов этой группы вод), подробное изучение иловых вод может разъяснить, с одной стороны, судьбу хлора, брома и иода, после того как они попали в иловые отложения водоема, и, с другой,— взаимоотношение между галоидами поверхностной воды водоема и его илами. Освещение обоих этих вопросов тем более интересно, что илы характеризуются рядом особенностей, роднящих их с почвами, получение «почвенных вод» — вытяжек — из которых в нужном количестве представляет значительно боль-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ние трудности. Как видно из всего сказанного, рассмотрение материала, относящегося к иловым водам, с одинаковым правом может быть проведено как вместе с поверхностными водами, так и вместе с илами. В следующей главе мы возвратимся поэтому к изложенному ниже материалу.

Иловые воды, анализы которых сведены в табл. 18, были выжаты небольшим ручным прессом из свежезабранных образцов ила или торфа, собранных с поверхности илового отложения соответствующего водоема. Полнота выделения иловой воды этим способом, позволившим создать давление в 10—15 кг/см², соответствует приблизительно 70—80% всей воды, содержащейся в иле. Как показывает опыт, дальнейшее отжимание воды достигается лишь очень большим трудом, даже при условии применения давлений, превышающих то, которое мы могли создать. Отжатая вода, содержащая большое количество взмученных частиц, фильтровалась тотчас после получения через ватный фильтр, затем отстаивалась, сливалась с образовавшегося через некоторое время отстоя и вновь фильтровалась до полной прозрачности. В табл. 18 сведены анализы иловых вод, полученных так, как это описано выше, поверхностных вод тех водоемов, в которых забирались илы, и один анализ выжимок из торфа.

В таблице указывается, кроме того, номер образца ила, из которого была получена соответствующая иловая вода. Результаты анализов этих илов сообщаются далее. Анализы вод расположены в порядке возрастания содержания органического вещества в иле.

Таблица 18

Содержание галоидов в иловых водах пресноводных водоемов

№ образца	Место сбора материала	Сух. ост. воды, %	Cl		Br		J	
			в воде, %	степень концентрации	в воде, %	степень концентрации	в воде, %	степень концентрации
	Р. Клязьма							
60	Русло реки . . .	$4.75 \cdot 10^{-2}$	$4.58 \cdot 20^{-3}$	5.7	$3.46 \cdot 10^{-6}$	3.3	$1.80 \cdot 10^{-6}$	4.2
45	Цапельная зав. .	$5.39 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 20^{-3}$	1.1	$5.58 \cdot 10^{-6}$	3.5	$7.01 \cdot 10^{-6}$	10.3
66	Образцовск. оз.	$2.92 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 20^{-3}$	1.0	$1.10 \cdot 10^{-6}$	1.1	$1.35 \cdot 10^{-6}$	1.5
65	Заросли	$4.75 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 20^{-3}$	1.2	$1.60 \cdot 10^{-6}$	1.6	$2.34 \cdot 10^{-6}$	2.7
59	То же	$4.12 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 20^{-3}$	1.6	$0.99 \cdot 10^{-6}$	0.9	$1.48 \cdot 10^{-6}$	3.4
46	Алойная заводь	$3.55 \cdot 10^{-2}$	$1.14 \cdot 20^{-3}$	0.9	$3.70 \cdot 10^{-6}$	2.3	$5.52 \cdot 10^{-6}$	8.2
55	Проток в Образцовском озере	$4.03 \cdot 10^{-2}$	$1.50 \cdot 20^{-3}$	1.9	$2.58 \cdot 10^{-6}$	4.5	$2.28 \cdot 10^{-6}$	5.3
47	Ольховая заводь	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$0.83 \cdot 20^{-3}$	0.6	$3.11 \cdot 10^{-6}$	1.8	$2.38 \cdot 10^{-6}$	3.4
—	Поверхностная вода р. Клязьмы	—	$1.64 \cdot 20^{-3}$	—	$2.53 \cdot 10^{-6}$	—	$0.57 \cdot 10^{-6}$	—
67	То же	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 20^{-3}$	—	$0.99 \cdot 10^{-6}$	—	$0.88 \cdot 10^{-6}$	—
149	Оз. Орлово . .	—	—	—	$1.49 \cdot 10^{-6}$	3.2	—	—
115	Поверхностная вода оз. Орлово	—	$5.7 \cdot 10^{-4}$	—	$4.7 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
148	Выжимки из торфа	—	—	—	$1.87 \cdot 10^{-6}$	5.3	—	—
128	Вода свежего торфяного карьера	—	—	—	$3.7 \cdot 10^{-7}$	—	—	—

Как видно из этой таблицы, большая часть материала была собрана на р. Клязьме (район Болшева, Московской области) и в ее многочисленных заводях, интересных в том отношении, что разнообразие флоры и фауны каждой из них позволяет выбрать илы самого различного состава как по количеству, так и по происхождению органического вещества. Все илы, результаты исследования и характеристика которых будут сообщены ниже, представляют

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

собой отложения мелководных заводей р. Клязьмы, по большей части бедные по содержанию в них органического вещества, обязанного своим происхождением богатой пресноводной растительности (из этих илов получены воды № 45, 65, 59, 46 и 47) или речному планктону (воды № 60, 66 и 56). В одной из наших предыдущих работ (1939) мы подробно останавливаемся на составе клязьминских илов и иловых вод, здесь мы рассмотрим только данные, относящиеся к галоидам. Ил оз. Орлово образован торфянистыми отложениями, занесенными на дно, с одной стороны, из размытых озером коренных торфяников и, с другой, — из молодого торфяника, развившегося уже в самом озере. Для сравнения приводим анализ вытяжек из торфа старого, иные с поверхности уже высохшего торфяника близ ст. Соколовская Северной ж. д.

Из табл. 18 следует, что иловые воды во всех случаях содержали галоиды в иной, обычно большей концентрации, чем поверхностные воды тех же водоемов. Для того чтобы лучше охарактеризовать это явление, мы приведем для каждого из галоидов величину степени концентрации, т. е. отношение между содержанием каждого из них в иловой воде и содержанием его в поверхностной воде водоема, собранной в то же время и на той же станции. Необходимые для таких расчетов данные имелись у нас полностью, к сожалению, только для хлора (см. нашу работу, 1939); для вычисления степени концентрации брома и иода в клязьминских иловых водах мы принуждены были, поэтому, пользоваться содержаниями обоих галоидов, вычисленными по их среднему отношению, с одной стороны, и найденному анализом содержанию хлора, — с другой. Это среднее отношение, найденное по двум приведенным в таблице анализам воды р. Клязьмы, равнялось Cl : Br : J = 1860 : 2.4 : 1.0. Остановимся теперь на выводах, которые можно сделать на основе данных по иловым водам. Заметим, прежде всего, что иловые воды почти во всех случаях содержали хлора, брома и иода больше, чем соответствующая поверхностная вода. Накопление каждого из галоидов идет, однако, по-различному, именно: речные иловые воды содержали в среднем хлора в 1.8, брома — в 2.1 (в 2.5 раза, если учесть все, а не только речные иловые воды) и иода — в 4.9 раза больше, чем поверхностные воды той же станции. Какой-либо связи между величиной накопления галоидов в иловых водах и содержанием органического углерода в соответствующих илах подметить не удается. Морские илы, изученные в этом отношении А. П. Виноградовым (1939), насколько можно судить по нескольким сообщенным анализам, показывают иную картину: содержание в них иода повышается вместе с повышением в них количества органического углерода.

Нужно заметить, что повышенная концентрация хлора в иловых водах — явление, повидимому, обычное. Так, С. Бруевич с сотрудниками наблюдал такое же явление в иловых и даже в придонных водах Бисерова озера. Аналогичные наблюдения были сделаны им на некоторых илах Каспийского моря, где, впрочем, авторы объясняют это явление иными процессами. Можно думать, что, по крайней мере отчасти, такое обогащение галоидами объясняется поглотительной способностью ила, причем поглощение особенно велико для иода, слабее выражено для брома и еще меньше — для хлора. На этот процесс указывают также некоторые экспериментальные данные. Так например, поглощение хлора грунтами Японского моря наблюдал А. Репа (1936), некоторое поглощение хлора пресноводными илами имело место в опытах H. Brandt (1933). Так как по всем данным поглощение идет более интенсивно с повышением атомного веса галоида, то отношение между концентрациями их в иловых водах отлично от того, что имеет место для поверхностных вод. Различия в концентрациях галоидов несколько сглаживаются, что особенно заметно для пары: бром — иод. Содержание в иловых водах последнего, в отличие от обычных соотношений, часто равно или даже превышает содержание первого из них.

В заключение остановимся на вопросе о содержании брома в грунтовых водах. Материал, имевшийся в нашем распоряжении, почти весь относится к одному району — Марийской АССР,— интересному в том отношении, что

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

он является областью распространения эндемического зоба, связанного здесь, как это обычно бывает, с йодной недостаточностью. Известна старая, ныне, впрочем, забытая, попытка E. Marchand связать появление зоба в данном районе с недостатком в нем брома. Материалы, собранные в Марийской АССР, могут, в частности, дать ответ и на этот вопрос. Значительно больший интерес, однако, представляет изучение содержания брома в подземных водах для познания судьбы брома атмосферных осадков, на чем мы уже останавливались выше. К сожалению, имеющиеся в нашем распоряжении материалы приводят

Таблица 19

Содержание Br и Cl (в %). Колодезные воды Марийской АССР

Вода	Место сбора	Глубина колодца, м	Br	Cl	Cl/Br
Колодезная вода	Юшутдур, Марийская АССР	8	$1.69 \cdot 10^{-6}$	$3.40 \cdot 10^{-3}$	2 010
» »	Ер-Сола » »	14	$1.96 \cdot 10^{-6}$	$4.04 \cdot 10^{-3}$	2 060
» »	Нурумбал (на болоте), Марийская АССР	14	$1.36 \cdot 10^{-6}$	$4.10 \cdot 10^{-4}$	301
Ключевая »	Себе-Усады, Марийская АССР	—	$1.51 \cdot 10^{-6}$	$4.84 \cdot 10^{-4}$	320
Колодезная »	Большая Ноля » »	4	$3.87 \cdot 10^{-6}$	$7.58 \cdot 10^{-3}$	1 960
» »	Нурма, колодец » »	20	$3.07 \cdot 10^{-6}$	$5.38 \cdot 10^{-3}$	1 750
» »	Весшурга » »	10	$3.80 \cdot 10^{-6}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	1 610
» »	Кучук-Помаш » »	7	$2.47 \cdot 10^{-6}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$	932
» »	Ишкугунур » »	6	$2.80 \cdot 10^{-6}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$	865
» »	М. Мушерань » »	7	$2.40 \cdot 10^{-6}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	617
» »	Лон-Сала, колодец Мар. АССР	7	$1.90 \cdot 10^{-6}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$	3 630
» »	Ср. Турша » »	9	$5.17 \cdot 10^{-6}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	2 280
» »	Озерки, колодец на болоте, Марийская АССР	—	$1.43 \cdot 10^{-6}$	$5.26 \cdot 10^{-4}$	368
» »	Мамасево, Марийская АССР	—	$1.16 \cdot 10^{-6}$	$7.96 \cdot 10^{-4}$	687
» »	Котеново » »	—	$1.81 \cdot 10^{-6}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$	1 080
» »	Осиновка » »	—	$6.25 \cdot 10^{-7}$	$9.08 \cdot 10^{-5}$	145
» »	Русская Луговая » »	—	$3.17 \cdot 10^{-6}$	$9.60 \cdot 10^{-4}$	303
» »	Мари-Шой » »	—	$2.05 \cdot 10^{-6}$	$4.26 \cdot 10^{-4}$	208
» »	Мелковка » »	—	$3.12 \cdot 10^{-6}$	$3.76 \cdot 10^{-3}$	1 205
» »	Анчутино » »	—	$2.29 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	5 070
» »	Еласы » »	—	$4.19 \cdot 10^{-6}$	$4.46 \cdot 10^{-3}$	1 070
» »	Бурково (верхн. колод.) Моск. обл. 11 III 1941 г.	—	$2.93 \cdot 10^{-6}$	$6.38 \cdot 10^{-3}$	2 180
» »	Елагино	—	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$	232

к заключению о весьма сложном генезисе минерального состава марийских грунтовых вод. Источником галоидов в них являются, в основном, как можно думать, не атмосферные осадки, а сами породы, вмещающие грунтовые воды, которым они отдают, повидимому, значительную часть содержащихся в последних хлоридов. Рассмотрим сначала имеющийся в нашем распоряжении материал, представленный в табл. 19, который весь относится к колодезным водам, служащим источниками водопользования для населения.

Из приведенных данных видно, что большая часть исследованных вод отличается высоким содержанием хлора. В. Милославский, сообщающий многочисленные анализы питьевых колодезных вод Марийской АССР, полагает, что источником этого хлора, так же как и нитратов, содержащихся в марийских водах подчас в очень больших количествах (до 500 мгр/л), являются поверхностные загрязнения. Едва ли, однако, можно вполне согласиться с этим мнением, так как, во-первых, в Марийской республике известны соляные источники, указывающие на наличие каких-то источников солей, которые могут проникать и в обычные питьевые колодезные воды, и, во-вторых, абсолютное содержание брома, которое в таких водах также должно было бы быть резко повышенным, фактически остается почти на одном уровне. Эти

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

последние данные свидетельствуют о том, что источники солей, обогащающие питьевые воды республики хлором, содержат бром в относительно очень малом количестве. По величине отношения Cl/Br все исследованные воды Марийской АССР могут быть разделены на две довольно четко расчлененные группы. В первой из них концентрация хлора не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ % (эта граница, конечно, до некоторой степени условна), равняясь в среднем $1.78 \cdot 10^{-4}$ %. В этих водах среднее содержание брома равно $1.48 \cdot 10^{-6}$ %, а отношение Cl/Br, не превышающее по величине 687, в среднем равно 321. Во второй группе вод содержание хлора повсюду больше $1 \cdot 10^{-3}$ %; его средняя концентрация равна здесь $5.23 \cdot 10^{-3}$ %. Среднее содержание брома равно $3.24 \cdot 10^{-6}$%, а отношение Cl/Br, в среднем равное 1860, нигде не спускается ниже 617. Воды первой группы почти без исключения относятся либо к родникам и к колодцам на болоте, либо к колодцам приволжской левобережной, пониженной части республики, из которых многие расположены в селениях, сильно пораженных зобом. Несмотря на то, что как будто намечается некоторое повышение пораженности зобом в районах с пониженной величиной отношения Cl/Br (ср. со старыми данными по пораженности, сообщенными М. Андреевым), мы не беремся делать заключения о связи между этими явлениями, так как, во-первых, как сами отношения, так и абсолютные содержания брома не выходят за пределы обычных величин для поверхностных вод и, во-вторых, содержание иода в водах большинства этих селений, по данным хорошо согласующихся определений М. А. Драгомировой (1944) и В. Милославского, как правило, понижено, что достаточно хорошо объясняет большую пораженность населения этих районов зобом.

V. БРОМ В ВОДАХ И ТОРФАХ ЗАБОЛОЧЕННЫХ РАЙОНОВ

(Материалы к геохимии рассеянного брома в районах с эндемическим зобом)

1. Геохимия брома болотистых районов представляет большой научный и практический интерес. Первое вызвано фактом значительного обогащения бромом торфов. Второе связано с тем, что некоторые болотные районы — Белорусская ССР, части Марийской АССР — являются областями развития эндемического зоба.

В 50-х годах прошлого столетия Е. Маршан высказал мысль о возможной связи эндемического зоба с недостатком брома в пораженном зобом районе. Работы А. Шатена, а в последнее время Т. Фелленберга и др., чьи исследования доказали с несомненностью роль иода в зобном заболевании, отодвинули на задний план вопрос о связи зоба с бромом. Он не поднимался в течение многих десятилетий ввиду недостатка аналитического материала, не проверен еще и до сих пор.

Взяв за основу положения, развитые и оформленные впервые А. П. Виноградовым (1938), считающим (так же как и другие), что эндемия зоба есть эндемия биогеохимическая, я решил собрать материал, который позволил бы осветить некоторые особенности геохимии брома заболоченных районов и, следовательно, подвел бы к решению, в том или ином смысле, вопроса о роли брома в зобной эндемии. Настоящая заметка является первым шагом в этом направлении. Ее задача — наметить, на основе уже имеющихся данных, основные пути дальнейших исследований по геохимии брома зобных областей.

2. Отличительной чертой торфоносных районов является богатство их бромом, заключенным в торфах. Согласно нашим определениям, среднее содержание брома в торфе равно $n \cdot 10^{-3}$ %, поднимаясь иногда почти до $1 \cdot 10^{-2}$ %. Учитывая столь высокую концентрацию брома в торфе, с одной стороны, и высокую адсорбционную способность последнего, с другой, можно было бы ожидать двух родов воздействия торфа на связанные с ним воды: 1) торф обогащает их бромом; 2) торф задерживает бром, имеющийся всегда во всех природных водах. Обратимся за ответом к данным, представленным в табл. 20 и 21. В первой из них представлены результаты определения брома в водах озер,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

связанных с торфяниками (верхняя часть таблицы) и не связанных с ними (нижняя часть таблицы). Озера расположены в порядке понижения степени гумификации их воды. Крайние представители озер чрезвычайно резко отличаются

Таблица 20

Содержание Br в воде озер (в %)

	Br
Оз. Орлово Моск. обл.	$4.6 \cdot 10^{-7}$
Оз. Булыгино Болото Моск. обл.	$4.6 \cdot 10^{-7}$
Колодец на болоте Марийск. АССР	$4.8 \cdot 10^{-7}$
» » » »	$3.0 \cdot 10^{-7}$
Долгое оз. Моск. обл.	$2.0 \cdot 10^{-7}$
Васильевское оз. Моск. обл.	$6.5 \cdot 10^{-7}$
Мал. Медвежье оз. » »	$3.8 \cdot 10^{-7}$
Среднее . .	$4.2 \cdot 10^{-7}$
Большое Медвежье оз. Моск. обл.	$6.8 \cdot 10^{-7}$
Сенежское оз. » »	$3.0 \cdot 10^{-7}$
Светлое оз. » »	$3.2 \cdot 10^{-7}$
Плещеево оз. » »	$1.3 \cdot 10^{-7}$
Байкал	$2.5 \cdot 10^{-7}$
Среднее . .	$3.4 \cdot 10^{-7}$

друг от друга: вода оз. Орлова содержит столь высокое количество гумусовых веществ — растворенных и диспергированных,— что не только окрашена в темнобурый цвет, но и сильно опалесцирует. Вода Байкала, Плещеева и других озер, напротив, совершенно прозрачна и бесцветна.

В табл. 21 представлены анализы речных вод. Реки, помещенные в левой части таблицы, относятся к бассейну реки Волги. Они берут начало в болотистых районах или протекают через них, вода каждой из них окрашена гумусовыми веществами. Сборы произведены в Марийской АССР в 1936 г.

Таблица 21

Содержание Br в воде рек (в %)

Река	Место сбора	Br
Ветлуга	Мелковка	$1.67 \cdot 10^{-6}$
Илеть	Степанкино	$1.10 \cdot 10^{-6}$
Рутка	Рутка	$1.99 \cdot 10^{-6}$
Большая Кокшага		$1.85 \cdot 10^{-6}$
	Среднее	$1.65 \cdot 10^{-6}$
Волга	Козьмодемьянск	$2.45 \cdot 10^{-6}$
Днепр	Днепропетровск	$1.96 \cdot 10^{-6}$
Обь	Томск	$1.16 \cdot 10^{-6}$
Москва-река	Москва	$8.8 \cdot 10^{-7}$
Клязьма	Болшево[1]	$1.52 \cdot 10^{-6}$
	Среднее	$1.59 \cdot 10^{-6}$

Содержание брома в воде рек выше, нежели в озерной воде, однако в пределах каждой группы водоемов средние концентрации брома почти неизменно

[1] Среднее из анализов трех образцов, забранных в различное время.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

равны друг другу. Небольшое повышение в торфяных озерах по сравнению с озерами второй группы едва ли заслуживает внимания.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что торф в природных условиях не задерживает заметно брома связанных с ним вод, однако, и не обогащает их бромом. Даже воды, находящиеся в очень близком контакте с торфом или илами (которые также отличаются высоким содержанием брома), не отличаются сильно по содержанию в них брома от вод самого водоема, что видно из следующих анализов на бром вод, выжатых из илов и торфов:

Выжимки из торфяного ила оз. Орлова . . .	$1.49 \cdot 10^{-7}$ %
Выжимки из торфа	$1.97 \cdot 10^{-6}$
Выжимки из ила заводи р. Клязьмы, богатого растительными остатками	$3.70 \cdot 10^{-6}$
То же из другой заводи	$9.90 \cdot 10^{-7}$
Вода из свежего торфяного карьера	$3.7 \cdot 10^{-7}$
То же	$1.00 \cdot 10^{-6}$

Выжатый вместе с водой бром составляет ничтожную часть всего брома торфа или ила.

3. Рассмотрим теперь более детально вопрос о содержании брома в торфах. Выше уже было указано, что среднее содержание брома в торфе поднимается до $n \cdot 10^{-3}$ %. При более внимательном знакомстве с относящимися сюда цифрами мы могли подметить некоторые закономерности, отличающие одни торфа от других. Соответствующие данные приведены в табл. 22. Как видно из них, хорошо разложившиеся торфа, взятые из глубоких горизонтов, содержат меньше брома, нежели более молодые торфа той же залежи. Напротив: содержание брома в новообразующемся торфе повышается с глубиной. Понижение содержания брома в глубоких горизонтах торфов первой группы может быть объяснено только вымыванием из них этого элемента, что же касается торфов второй группы, новообразующихся, то для них повышение брома с глубиной может быть следствием: 1) поглощения брома просачивающихся через них вод; 2) частичного распада отдельных групп соединений, слагающих растение, при отмирании последнего (сахара, гемицеллюлозы, клетчатки и др.). Входящий в состав растения бром остается при этом в его остатках, благодаря чему его процентное (но не абсолютное) содержание в них возрастает.

Таблица 22

Содержание Br в торфяниках (в %)

Место сбора	Материал	Глубина залегания, м	Br, %
Заторфовывающийся берег Малого Медвежьего озера	Дернина торфяного болота	Поверхн.	$1.15 \cdot 10^{-3}$
То же	Слабо разложившийся торф	20—22	$1.38 \cdot 10^{-3}$
» »	То же	55—60	$3.21 \cdot 10^{-3}$
Низинный торфяник близ ст Соколовская Северн. ж. д.	Хорошо разложившийся торф с остатками водных растений	Поверхн.	$3.79 \cdot 10^{-3}$
То же	То же	75	$1.90 \cdot 10^{-3}$
» »	» »	140	$2.32 \cdot 10^{-3}$
Верховой торфяник близ Куп-Сола Марийской АССР	Хорошо разложившийся торф с остатками древесной растительности	20—25	$5.65 \cdot 10^{-3}$
То же	То же	70—75	$3.63 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Основные растительные виды дернины: *Sphagnum* sp., *Oxycoccus palustris* и *Menyanthes trifoliata*. Следующий горизонт образован едва разложившимися остатками тех же растений. Наиболее изменен нижний горизонт, однако, и здесь остатки растений относительно мало еще разложились.

В дальнейшем, как сказано выше, так или иначе полученный торфом бром частично из него вымывается.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Просматривая известные нам факты с точки зрения этих двух возможностей, мы находим доводы в пользу как первого, так и второго предположения. Выше мы указывали, например, что торфа в природных условиях, повидимому, не отдают сколько-нибудь значительных количеств своего брома связанным с ним водам и в то же время не поглощают его из них. Содержание брома в торфах, кроме того, того же порядка или лишь немного выше среднего содержания его в водных растениях (последнее равно $3 \cdot 10^{-3}\%$, согласно нашим прежним определениям). С другой стороны, имеются данные, говорящие

Таблица 23

Содержание Br в лесной подстилке (в %)

Образцы подстилки	Br	Среднее
Ель: древесина	$1.95 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-4}$
иглы	$2.59 \cdot 10^{-4}$	
Сосна: древесина	$1.84 \cdot 10^{-4}$	
иглы	$2.39 \cdot 10^{-4}$	
Отпад смешанного (ель и сосна) хвойного леса	—	$2.44 \cdot 10^{-4}$
Лесная подстилка («мор»)	—	$9.39 \cdot 10^{-4}$
Береза: древесина	$3.14 \cdot 10^{-4}$	$2.43 \cdot 10^{-4}$
листья	$3.54 \cdot 10^{-4}$	
Осина: древесина	$9.70 \cdot 10^{-5}$	
листья	$2.08 \cdot 10^{-4}$	
Прошлогодний отпад смешанного лиственного леса	—	$3.16 \cdot 10^{-4}$
Отпад этого года лиственного леса (с примесью хвои)	—	$1.66 \cdot 10^{-4}$
Лесная подстилка. I гумусовый горизонт	—	$3.53 \cdot 10^{-4}$
» » II » »	—	$5.11 \cdot 10^{-4}$

в пользу первого предположения. Помимо лабораторных опытов, о которых речь будет ниже, мы отметим более высокое содержание брома в верховом торфянике по сравнению с торфяником низинным (см. таблицу 23), несмотря на то, что торфообразователи первого (древесные породы, Sphagnum и др.) содержат значительно меньше брома, нежели водные растения.

4. В природе есть еще один тип образований, хотя и возникший в иных условиях, чем торфа, но все же имеющий с ними некоторые общие черты. Это гумусовые подстилки леса, в особенности же «моровые» почвы хвойных лесов. Мы решили использовать их, чтобы выяснить количественно участие природных вод в обогащении бромом остатков растений. В почвах можно более точно учесть количество просачивающейся через них воды. В табл. 23 представлены результаты анализов по горизонтам подстилок лиственного и хвойного леса, а также среднее содержание брома в древесных породах, отпад которых послужит материалом для изученных образцов подстилки.

Рассматривая приведенные величины, отметим прежде всего повышенное содержание брома в более глубоких (следовательно, и более метаморфизованных) горизонтах подстилки. Это повышение, приблизительно равное для обоих образцов, если учесть их зольность, так же, как и в случае торфов, может быть объяснено двояко: приносом брома извне или кажущимся накоплением брома в связи с распадом части органического вещества отпада. Делая соответствующие подсчеты, мы убеждаемся, что обе возможности здесь равно вероятны. Оставим пока в стороне решение этого вопроса и обратимся к выяснению количественной роли, которую могли бы иметь атмосферные осадки, если рассматривать их в качестве единственного источника избыточного брома лесной подстилки. В табл. 24 сделаны все необходимые подсчеты в отношении двух изученных нами серий образцов подстилки.

Пользуясь этими данными, найдем, что избыток содержания брома в подстилке, по сравнению с тем, что вносит равное по весу количество отпада,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

равно в первом случае 323 г/га и во втором — 54.1 г/га (учитывая зольность). Первую величину атмосферные осадки покроют приблизительно за 14—15 лет, вторую — за два с небольшим года (данные о броме в осадках см. наши прежние работы). Необходимо, однако, отметить следующее: все наши пересчеты на га являются условными и представляют только верхний предел действительных для данного участка леса величин. Мы не ставим своей задачей определение среднего количества отпада на данном участке леса, а выбираем пункты, наиболее удобные для сбора образцов. Именно поэтому были получены более

Таблица

Приносе Br в почву

Материал	Количество, кг/га	Содержание, %	Пот. при прок., %	Содержание Br, г/га
Отпад смешанного хвойного леса	25 300	$2.44 \cdot 10^{-4}$	—	62.2
Лесная подстилка («мор»)	44 000	$9.39 \cdot 10^{-4}$	—	413
Отпад лиственного леса	2 070	$1.66 \cdot 10^{-4}$	35.63	3.4
I гумусовый горизонт	6 600	$3.53 \cdot 10^{-4}$	92.00	23.3
II » »	9 960	$5.11 \cdot 10^{-4}$	57.18	51.0

высокие цифры для отпада и подстилки, чем это находят обычно. Хотя в литературе мы и находим количества того и другого, превышающие даже наши высокие цифры, однако, средние величины для соснового леса (Генри. Обермейер) обычно близки в 18 000 кг/га, а для лиственного — 10 000 кг/га. Необходимо поэтому редуцировать первую цифру, по крайней мере, в 3.5—4 раза, а вторую — по крайней мере, в 1.5 раза; только тогда мы приблизимся к условиям «среднего» леса. Учтя эту поправку, получим, что количество брома, содержащегося в подстилке «среднего» леса, может быть внесено атмосферными осадками всего за 2—4 года, что представляет небольшой процент от общего количества брома, вносимого атмосферными осадками.

Таким образом, приходим к заключению, что если даже весь бром лесной подстилки обязан своим происхождением атмосферным осадкам, то возникающие здесь адсорбционные процессы не имеют большого значения в общей миграции атомов брома. Имеющиеся данные, повидимому, позволяют сделать то же заключение и в отношении торфов. В этом явлении лежит, как нам кажется, одно из основных различий геохимии брома и иода.

5. Желая ближе подойти к разрешению некоторых из поставленных выше вопросов, мы поставили несколько экспериментов с целью выяснить: поглощает ли в лабораторных условиях вещество торфа и подстилки бром из слабых водных растворов. Наши опыты были поставлены следующим образом: 10 г воздушно-сухого вещества торфа (слабо и сильно разложившегося) и лесной подстилки (лиственного и хвойного леса) были залиты 750 мл воды, содержащей 20.0 γ Br в виде бромистого калия. После трехчасового взбалтывания полученный раствор тщательно фильтровался и исследовался на содержание брома. Полученные данные сведены в табл. 25.

Таблица 25

Поглощение Br торфом

Материал	Содержание по взятой навеске, γ	Остаток в растворе, γ	Получено, %
Лесная подстилка «мор»	84.6	6.8	66
Подстилка лиственного леса	45.3	3.2	84
Торф мало разложившийся	285	6.0	70
Торф хорошо разложившийся	—	9.1	55

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Мы нашли также, что при фильтровании водного раствора KBr, содержащего 20.0 γ Br в литре, через слой свежего, влажного, хорошо разложившегося торфа весь бром полностью им задерживается.

Результаты всех этих опытов находятся в резком противоречии с наблюдениями в природе. Выше указывалось уже на состав воды, находящейся в равновесии с торфом: вытяжки из торфа и пресноводных, богатых растительными остатками илов так же, как и воды, просочившиеся через торф в природных условиях (воды торфяных карьеров), постоянно содержат значительное, даже несколько повышенное, количество брома. Судя по приведенным выше расчетам, невелико также количество брома, поглощаемое в природных условиях подстилкой леса (если только вообще повышение процентного содержания брома здесь зависит от адсорбции его разлагающимся опадом). Возможно, что найденные противоречия объясняются неповторимостью природных условий в лабораторной обстановке. Эти опыты заставляют нас, поэтому, предпринять новую проверку сделанных выводов в соответствующих природных условиях. Необходимые наблюдения в этом направлении мы ставим своей ближайшей задачей.

Одно из благоприятствующих (а может быть, и необходимых) условий того, чтобы бром растений не вымылся из их остатков, заключается в прочности связи брома с устойчивыми органическими соединениями брома еще в живых растениях. В самом деле, трудно допустить, чтобы бром, находящийся в растворе в клеточном соке растения, например, в виде бромида, в концентрации, в сотни и даже в тысячи раз превышающей его концентрацию в окружающей среде (например, для водных растений), не перешел бы тотчас же в воду, окружающую остатки отмерших растений. Этот переход в жидкую фазу был бы тотчас же замечен, например, в придонных и иловых водах. Наши данные, частично приведенные выше, свидетельствуют, однако, о том, что сколько-нибудь значительного повышения содержания брома в таких водах нет. Тем не менее, мы решили обратиться к самому живому растению и исследовать отдельно содержание брома в клеточном соке и в нерастворимых частях его (в клеточных оболочках и т. п.). Мы остановились на водоросли Cladophora Sauteri Kütz, которая, отличаясь исключительно высоким содержанием брома (о чем см. наши прежние работы, 1939), обитает в пресноводных водоемах с нормальным для пресных вод содержанием брома. Образец живой водоросли, грубо отжатый от смачивающей его воды маленьким ручным прессом, был подвергнут сильному (до 300 кг/см²) давлению на гидравлическом прессе. В процессе получения вытяжки были разделены на две части: первая, содержавшая наряду с клеточным соком некоторое количество смачивающей водоросль воды, и вторая — чистый клеточный сок. Содержание брома было определено в каждой из двух фракций по отдельности. Полученные данные, а также бромная характеристика среды жизни *Cladophorae* сведены в табл. 26.

Таблица 26

Содержание Br в Cladophorae и в окружающей ее среде (в %)

Материалы	Содержание Br, %	Получено вещества, г
Cladophora Sauteri Kütz.	$5.35 \cdot 10^{-2}$	—
Вода оз. Васильевского	$6.7 \cdot 10^{-7}$	—
Торфяной ил оз. Васильевского. Cladophora, пущенная в опыт	$2.42 \cdot 10^{-2}$	443
Вытяжки. I фракция	$1.60 \cdot 10^{-5}$	169
» II фракция (клеточный сок)	$7.14 \cdot 10^{-5}$	15
Остаток отжатой водоросли	$5.84 \cdot 10^{-2}$	259

Учитывая количество каждой из полученных фракций, найдем, что клеточный сок, если даже за его счет отнести всю потерю в весе при сушке остатка от отжима (что, несомненно, преувеличено), содержал не больше

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

0.08% всего брома, содержащегося в водоросли. Таким образом, в данном случае практически весь бром содержался в прочной, вероятно химической, связи с нерастворимой частью растения.

6. Резюмируя сказанное в предыдущих параграфах, мы приходим к следующим основным положениям: 1) заболоченные и торфоносные районы являются областями повышенной средней концентрации брома; благодаря этому они могут быть выделены в качестве биогеохимических провинций (А. П. Виноградов), поверхностный кларк брома которых повышен; 2) повышение кларка брома подобных областей (например, Марийская АССР), обусловленное их торфоносностью (а быть может, и лесистостью), не влечет, однако, за собой повышения или понижения содержания брома в речных и озерных водах, связанных с торфами, по сравнению с безгумусовыми водами того же типа; 3) органические растительные остатки, образующие торфа и лесную подстилку, в природных условиях не обнаруживают поглощения брома из вод в геохимически заметном масштабе.

В этой статье вовсе не затронут вопрос о броме в грунтовых водах и верховодках, которые являются, обычно, основными источниками водоиспользования. В отношении этих объектов мы обладаем пока еще только отрывочными данными, как в отношении здоровых, так и больных областей. Вопрос о судьбе брома атмосферных осадков, просочившихся через почву, пока совершенно еще неясен и требует внимательного изучения. Этот и многие другие вопросы поставлены к разработке в Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР.

VI. БРОМ В НАЗЕМНЫХ И ПРЕСНОВОДНЫХ РАСТЕНИЯХ

Наземная и пресноводная растительность представляет для биогеохимии брома наибольший интерес в связи с тем, что наибольшее количество живого вещества биосферы сосредоточено в виде зеленых растений моря, суши и пресных вод. Попадая в растение, бром резко изменяет свое поведение в биосфере, так как из растворов, где он находился в виде подвижного и реакционноспособного иона Br', он переходит в организм, прочно удерживающий его в своем составе, иногда, повидимому, в виде нерастворимых органических соединений. После отмирания растения его остатки, образующие органическое вещество почв и отложений водоемов, торфа и т. п., продолжают удерживать захваченный еще при жизни растения бром, который вместе с ними часто образует значительные скопления, рассеивающиеся лишь по мере разрушения органического вещества. Концентрация брома в подобных образованиях часто в десятки раз превышает концентрацию его в окружающей среде, чему отчасти способствует адсорбционная способность растительных органических остатков, выраженная, впрочем, в отношении брома значительно слабее, чем для иода.

Среди наземных и, в особенности, пресноводных, растений мы находим также наибольших, среди прочих представителей населения земли, концентраторов брома. С другой стороны, растения, являясь первичной формой нахождения органогенного брома, создают предпосылку для еще большего накопления его в животных организмах, из которых некоторые, как это будет видно из дальнейшего, создают концентрации его в биосфере, значительно превышающие нормальные величины для окружающей среды. Геохимическая роль растений в отношении брома сводится, таким образом, в основном, во-первых, к переводу брома почвы и атмосферных осадков в сравнительно неподвижную форму, слагающую, вместе с другими элементами, тело растения, и, во-вторых, к сохранению и отчасти к дальнейшему накоплению брома в виде органических остатков. В последней части бром до некоторой степени сходен с иодом и, напротив, резко отличается от хлора.

Первые указания на нахождение брома в наземных растениях принадлежат Bolom, который определил содержание брома в золе *Salicornia herbacea* равным около 2%. Позднее J. Guareschi (1913), разработавший чувствительный метод

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

обнаружения малых количеств брома (использованный в дальнейшем рядом авторов для его количественного определения), открыл этот элемент в золе ряда растений: дуба, ясеня, рены, свекловицы и шпината. Содержание брома в некоторых продуктах растительного происхождения определялось A. Damiens (1938), однако первые определения для наземных растений, полученные с должными предосторожностями и достаточно точные, мы находим лишь в более поздних работах A. Damiens и S. Blaignan (1932). Школа этого исследователя и в дальнейшем продолжала работу в области изучения распространения брома в растениях и других объектах. Некоторые результаты, полученные в этом направлении, вместе с выводами из этого материала, излагаются A. Damiens в его последней работе, где, в частности, указываются пределы содержания брома в лекарственных растениях — от $1.6 \cdot 10^{-4}$ до $4.70 \cdot 10^{-3}$% брома на сухое вещество. Особенно высоко содержание брома в листьях белладонны. Одновременно с бромом почти всюду было сделано определение хлора. Отношение между обоими элементами колебалось в довольно широких пределах. Основной вывод автора исчерпывается признанием брома как постоянного спутника хлора, который сопровождается им в водах, растениях и животных. Помимо A. Damiens обширный материал по нахождению брома в наземных растениях был собран A. Neufeld (1936). В золе пресноводных растений — *Cladophora glomerata* и *Lemna minor* (ряска)— бром был обнаружен H. Zenger. В первом случае его содержание равнялось 0.017% на золу. В табл. 27 приведены почти все данные, полученные A. Damiens и S. Blaignan, а также A. Neufeld. Все цифры пересчитаны нами в проценты на сухое вещество и, где были необходимые данные, на свежее. В тех случаях, когда в материале помимо брома определялся хлор, мы приводим также величину отношения Cl/Br. В случае наличия у одного из авторов нескольких определений для одного и того же образца указаны средние величины или пределы концентраций.

Как видно из данных таблицы 27, исследованию были подвергнуты преимущественно культурные растения, в большинстве случаев не характеризующие растительного покрова какой бы то ни было зоны земной поверхности. Почти во всех видах анализировались кроме того отдельные, по большей части съедобные, части растений. Количественное содержание брома в растениях одного порядка по данным всех трех работ и лежит в пределах от $9.4 \cdot 10^{-5}$ до $1.955 \cdot 10^{-2}$% Br на сухое вещество при средней величине $1.1 \cdot 10^{-3}$% (оставляя в стороне две исключительно высокие цифры, исказившие бы результаты). Среднюю величину такого же порядка ($1.4 \cdot 10^{-3}$% Br) дают грибы. Данные A. Neufeld несколько выше цифр французских авторов, однако, быть может, это объясняется тем, что многие виды были собраны A. Neufeld в приморской местности, где почвы содержали вероятно повышенное количество брома (аналогично тому, как это наблюдается для иода). Здесь, в частности, были собраны Daucus и Apium, отличающиеся исключительно высоким содержанием брома. Интересно отношение Cl/Br, определявшееся французскими авторами. Оно характеризовалось чрезвычайной изменчивостью и равнялось в среднем 378.

Желая получить более подробное представление о распределении брома в наземных и пресноводных растениях, мы провели работу по анализу ряда образцов, собранных в различных частях Союза. Сборы производились в следующих пунктах:

1.	Окрестности Болшева, Московская обл. . . .	Сборы 1935 и 1937 гг.
2.	» » Звенигорода, Московская обл. .	Сборы 1933 и 1936 гг.
3.	» » Староселья, Киевская обл. . .	Сборы 1936 г.
4.	» » Кожла-Сола, Марийская АССР	Сборы 1936 г.
5.	» » Петергофа, Ленинградская обл.	Сборы 1932 г.
6.	» » Киева, Киевская обл.	Сборы 1933 г.
7.	Различные пункты Дагестанской АССР	
8.	» » пункты Московской обл.	

Растения для анализа почти во всех случаях собирались в стадии цветения, повсюду, где это не оговорено, с корнями; сборы и определение живого веса

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 27

Содержание Br в наземных растениях и грибах (по литературным данным) (в %)

Название растений	Br		Cl/Br	Примечание
	на сух. вещ.	на жив. вещ.		
Arrhenatherum elatius	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
Phleum pratense elatius	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	—	» »
Trifolium pratense	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	—	» »
» »	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	—	» »
Trifolium arvense	$2.9 \cdot 10^{-4}$	—	310	A. Damiens et S. Blaignan
Medicago sativa	$1.9 \cdot 10^{-4}$	—	77	То же
Medicago lupulina	$6.4 \cdot 10^{-4}$	—	140	» »
Vicia sativa	$2.1 \cdot 10^{-4}$	—	230	» »
Faba vulgaris	$1.8 \cdot 10^{-4}$	—	77	» »
Ervum lens.	$1.01 \cdot 10^{-3}$	—	14	» »
Pisum sativum	$6.3 \cdot 10^{-4}$	—	240	» »
Cannabis sativa	$2.2 \cdot 10^{-4}$	—	53	» »
Zea mais	$1.5-1.9 \cdot 10^{-4}$	—	560—370	» »
» »	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
» »	$2.65 \cdot 10^{-3}$	$5.15 \cdot 10^{-4}$	—	» »
Triticum vulgare var. Ceres	—	$6 \cdot 10^{-4}$	—	» »
» »	—	$9 \cdot 10^{-4}$	—	» »
» »	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	» »
Triticum sativum	$2.1 \cdot 10^{-4}$	—	357	A. Damiens et S. Blaignan
Avena sativa	$2.3-3.9 \cdot 10^{-4}$	—	303—105	То же
Secale cereale	$1.9 \cdot 10^{-4}$	—	143	» »
» »	—	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
Hordeum vulgare	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—	110	A. Damiens et S. Blaignan
Milium effusum	$3.8 \cdot 10^{-4}$	—	100	То же
Melilotus albus	$3.10 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
Malus communis	$3.10 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—	» »
Pyrophorus communis	$6.10 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	» »
Armeniaca vulgaris	$2.8 \cdot 10^{-4}$	—	345	A. Damiens et S. Blaignan
Persica vulgaris	$4.7 \cdot 10^{-4}$	—	757	То же
Citrus aurantium	$3.2 \cdot 10^{-4}$	—	238	» »
» »	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	—	A. Neufeld
Citrus decumana	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	» »
Musa paradisiaca	$5.4 \cdot 10^{-4}$	—	435	A. Damiens et S. Blaignan
Ficus carica	$4.8 \cdot 10^{-4}$	—	370	То же
Rubus idaeus	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
Rubus rubrum	$1.27 \cdot 10^{-4}$	—	140	A. Damiens et S. Blaignan
Rubus nigrum	$9.4 \cdot 10^{-5}$	—	139	То же
Fragaria vesca	$7.1 \cdot 10^{-4}$	—	204	» »
Cucumis Melo	$9.45 \cdot 10^{-3}$	—	82	» »
Cucumis citrullus	$2.62 \cdot 10^{-3}$	—	40	» »
Vitis vinifera	$1.95 \cdot 10^{-4}$	—	1 060	» »
» »	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
Rheum rhaponticum	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	» »
» »	$7.15 \cdot 10^{-4}$	—	357	A. Damiens et S. Blaignan
Lycopersicum esculentum	$9.5-53.4 \cdot 10^{-4}$	—	244—558	То же
» »	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—	A. Neufeld
Solanum tuberosum	$8.5 \cdot 10^{-4}$	—	415	A. Damiens et S. Blaignan
Brassica oleracea	$4.5 \cdot 10^{-4}$	—	1 110	То же
» »	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
Brassica rapa.	$4.25 \cdot 10^{-3}$	$7.13 \cdot 10^{-4}$	—	» »
» »	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	—	» »
Brassica napus	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—	830	A. Damiens et S. Blaignan
Daucus carota	$3.9 \cdot 10^{-4}$	—	1 270	То же

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 27 *(Продолжение)*

Название растений	Br		Cl/Br	Примечание
	на сух. вещ.	на жив. вещ.		
Daucus carota	$1.955 \cdot 10^{-3}$	$4.37 \cdot 10^{-3}$	—	A. Neufeld
Beta vulgaris	$9.2 \cdot 10^{-4}$	—	357	A. Damiens et S. Blaignan
Raphanus sativus	$8.3 \cdot 10^{-4}$	—	770	То же
Allium sativum	$4.4 \cdot 10^{-4}$	—	145	» »
Allium ascalonicum	$5.2 \cdot 10^{-4}$	—	232	» »
Allium cepa	$1.6 \cdot 10^{-4}$	—	556	» »
Allium porrum	$3.0 \cdot 10^{-4}$	—	770	» »
Apium rapaceum	$4.3 \cdot 10^{-4}$	—	1 030	» »
Apium vapacium	$1.765 \cdot 10^{-2}$	$2.27 \cdot 10^{-3}$	—	A. Neufeld
Stachys affinis	$6.1 \cdot 10^{-4}$	—	62	A. Damiens et S. Blaignan
Asparagus officinalis	$2.02 \cdot 10^{-3}$	—	417	То же
Cynara scolymus	$9.8 \cdot 10^{-4}$	—	400	» »
Pastinaca sativa	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	—	A. Neufeld
» »	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	—	» »
Lactuca sativa	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	—	» »
Cucurbita sativus	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	—	» »
Boletus edulis	$1.61 \cdot 10^{-3}$	—	152	A. Damiens et S. Blaignan
Boletus scaber	$2.51 \cdot 10^{-3}$	—	48	То же
Cantharellus cibarèus	$1.9 \cdot 10^{-4}$	—	149	» »
Hypnum repandum	$3.26 \cdot 10^{-3}$	—	417	» »
Clavaria flava	$9.0 \cdot 10^{-4}$	—	169	» »
Tricholoma Georgii	$8.2 \cdot 10^{-4}$	—	133	» »
Marasmius oreades	$2.9 \cdot 10^{-4}$	—	—	» »
Pratella campestris	$1.54 \cdot 10^{-3}$	—	667	» »

велись согласно инструкции, разработанной А. П. Виноградовым (1927). Данные, пересчитанные на сухое вещество, отнесены на материал, высушенный при 103—105°. В табл. 28 и 29 представлены полученные нами результаты анализов.

Материал, сведенный в этих трех таблицах, достаточно велик для того, чтобы из него можно было сделать некоторые заключения о характере распределения брома в растениях умеренного пояса. В дальнейшем мы будем предпочтительно пользоваться собственным материалом (табл. 28 и 29), более отвечающим геохимическим требованиям. Средние величины, а также пределы колебаний концентраций обоих галоидов по нашим и литературным данным представлены в табл. 30. При расчете средних мы исключили данные для солончаковых растений, с одной стороны, и *Cladophora*, с другой, которые при сравнительно небольшом числе исследованных видов исказили бы результаты подсчетов. Все данные этой таблицы отнесены на абсолютно сухое вещество.

Помимо данных табл. 31, A. Damiens и S. Blaignan указывают ряд случаев, где они обнаружили лишь следы брома или даже вовсе не могли его определить. Этот материал не принят нами во внимание при расчетах.

Как видно из приведенных выше цифр, содержание брома в растениях подвержено сильнейшим колебаниям, которые лишь в отдельных случаях являются следствием высокого содержания брома в окружающей растение среде. К числу последних нужно отнести например виды *Salsola*, *Suaeda* и другие растения, собранные на солончаках, содержащие в пересчете на живое вещество количества брома того же порядка, как и почвы (Селиванов, 1939); они содержат также повышенное количество хлора (данные по этому вопросу см., например, у В. Ковда). Так *Salicornia herbacea*, анализированная нами на бром, содержала 17.12% Cl на абсолютно сухое вещество, *Salsola Soda* — 3.70% Cl, *Artemisia maritima* — 0.169% Cl. Отношение Cl/Br равнялось соответственно: 415, 431 и 197. Такое же явление мы видим и для большинства других растений, собранных с почв подзолистой зоны.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 28

Содержание Br в наземных растениях (в %)

Вид	Семейство	Место сбора	Br	
			на сух. вещ.	на живв. вещ.
Betula verrucosa Ehrh.	*Betulaceae*	4	$3.14 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-4}$
» »	»	4	$3.54 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-4}$
Populus tremula L.	*Salicaceae*	1	$9.70 \cdot 10^{-5}$	$4.72 \cdot 10^{-5}$
» »	»	1	$2.08 \cdot 10^{-4}$	$7.95 \cdot 10^{-5}$
Quercus pedunculata Ehrh.	*Fagaceae*	1	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$6.81 \cdot 10^{-5}$
» »	»	1	$8.56 \cdot 10^{-5}$	$3.43 \cdot 10^{-5}$
Pinus silvestris L.	*Pinaceae*	1	$1.84 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$
» »	»	1	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$9.65 \cdot 10^{-5}$
Picea excelsa Linc.	»	1	$1.95 \cdot 10^{-4}$	$8.75 \cdot 10^{-5}$
» »	»	1	$2.59 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$
Calamagrostis epigeios Roth	*Gramineae*	2	$3.87 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$
Phleum pratense L.	»	2	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$9.88 \cdot 10^{-5}$
Agrostis vulgaris With.	»	2	$2.38 \cdot 10^{-4}$	$9.86 \cdot 10^{-4}$
Deschampsia caespitosa P. B.	»	2	$1.24 \cdot 10^{-4}$	$4.21 \cdot 10^{-4}$
Echinochloa crus galli P. B.	»	2	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$2.14 \cdot 10^{-5}$
Setaria viridis P. B.	»	3	$5.97 \cdot 10^{-4}$	$2.39 \cdot 10^{-4}$
Stipa sp.	»	7	$2.64 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$
Solidago virga aurea L.	*Compositae*	2	$5.50 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$
Leontodon autumnalis L.	»	3	$3.01 \cdot 10^{-4}$	$8.16 \cdot 10^{-5}$
Tanacetum vulgare L.	»	1	$2.53 \cdot 10^{-4}$	$7.60 \cdot 10^{-5}$
Achillea millefolium L.	»	1	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
» »	»	4	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-5}$
Centaurea Jacea L.	»	6	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$
» »	»	4	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
Centaurea scabiosa L.	»	3	$3.46 \cdot 10^{-4}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$
Artemisia scoparia W. K.	»	3	$9.82 \cdot 10^{-4}$	$4.12 \cdot 10^{-4}$
Artemisia austriaca Jack.	»	7	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$8.06 \cdot 10^{-5}$
Artemisia pauciflora Web.	»	7	$1.20 \cdot 10^{-3}$	$6.33 \cdot 10^{-4}$
Artemisia maritima L.	»	7	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$
Trifolium pratense L.	*Leguminosae*	4	$4.30 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$
Medicago falcata L.	»	2	$1.71 \cdot 10^{-4}$	$6.35 \cdot 10^{-5}$
Polygonum tomentosum Schr.	*Polygonaceae*	5	$6.25 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$
Polygonum aviculare L.	»	1	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$
Polygonum lapathifolium L.	»	1	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
Plantago media L.	*Plantaginaceae*	1	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
Plantago major L.	»	1	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Silene latifolia Britt. et Rendle	*Caryophyllaceae*	2	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$3.64 \cdot 10^{-4}$
Brunella vulgaris L.	*Labiatae*	5	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$
Melampyrum nemorosum L.	*Scrophulariaceae*	2	$1.88 \cdot 10^{-4}$	$3.95 \cdot 10^{-5}$
Geum urbanum L.	*Rosaceae*	2	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
Allium angulosum L.	*Liliaceae*	3	$6.71 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$
Thalictrum minus L.	*Ranunculaceae*	2	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$4.70 \cdot 10^{-5}$
Ledum palustre L.	*Ericaceae*	8	$3.49 \cdot 10^{-4}$	—
Chenopodium hybridum L.	*Chenopodiaceae*	6	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Salsola kali L.	»	7	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$
Salsola soda L.	»	7	$8.58 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$
Salsola sp.	»	7	$8.13 \cdot 10^{-2}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$
Suaeda maritima Dumort.	»	7	$2.71 \cdot 10^{-2}$	$3.99 \cdot 10^{-4}$
Salicornia herbacea L.	»	7	$4.12 \cdot 10^{-2}$	$3.63 \cdot 10^{-4}$
Camphorosma sp.	»	7	$2.54 \cdot 10^{-3}$	$9.05 \cdot 10^{-4}$
Statice Gmelini Willd.	*Plumbaginaceae*	7	$5.69 \cdot 10^{-3}$	$1.58 \cdot 10^{-3}$
Equisetum arvense L.	*Equisetaceae*	6	$5.91 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$
Athyrium filix femina Roth.	*Polypodiaceae*	5	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
Dryopteris filix mas Schott.	»	—	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$2.36 \cdot 10^{-5}$
Lycopodium annotinum L.	*Lycopodiaceae*	4	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$5.05 \cdot 10^{-5}$
Sphagnum acutifolium Ehrh.	*Sphagnales*	2	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
Hypnum crista castrensis	*Hypnaceae*	2	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$3.26 \cdot 10^{-5}$
Hypnum Schreberi Willd.	»	2	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-5}$

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 29

Содержание Br в пресноводных растениях (в %)

Вид	Семейство	Место сбора	Cl		Br		Cl:Br
			На абс. сух. вещ.	На зольн. вещ.	На абс. сух. вещ.	На зольн. вещ.	
Ceratophyllum demersum L.	*Ceratophyllaceae*	Р. Клязьма, Болшево	3.13	0.186	$2.26 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$	1380
Stratiotes aloides L.	*Hydrocharitaceae*	Р. Днепр, Староселье	2.23	0.206	$3.97 \cdot 10^{-3}$	$3.66 \cdot 10^{-4}$	562
Hydrocharis morsus ranae L.	»	Там же	—	—	$3.57 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-5}$	—
Elodea canadensis Rich.	»	Пойма р. Москвы, Звенигород	—	—	$2.67 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	—
» »	»	Р. Клязьма, I ст. Болшево	—	—	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	—
» »	»	Р. Клязьма, II ст. Болшево	—	—	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	—
» »	»	Р. Клязьма, III ст. Болшево	—	—	$7 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	—
» »	»	Торфяной водоем, Соколовская, Моск. об.	—	—	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-4}$	—
Potamogeton lucens L.	*Potamogetonaceae*	Р. Клязьма, Болшево	1.19	0.109	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	1320
Potamogeton natans	»	Пойма р. Москвы, Звенигород	1.10	0.210	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$3.98 \cdot 10^{-4}$	530
Potamogeton perfoliat liatus L.	»	Там же	0.323	0.100	$8.27 \cdot 10^{-4}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$	389
Nymphaea alba L.	*Nymphaeaceae*	» »	1.52	0.204	$2.78 \cdot 10^{-3}$	$3.74 \cdot 10^{-4}$	547
Nuphar luteum Sm.	»	Р. Днепр, Староселье	1.26	0.273	$3.50 \cdot 10^{-3}$	$7.56 \cdot 10^{-4}$	360
Lemna	*Lemnaceae*	Там же	1.42	0.132	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-4}$	530
Sagittaria sagittifolia L.	*Alismataceae*	Р. Клязьма, Болшево	1.85	0.186	$7 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	2640
Chara sp.	*Characeae*	Р. Днепр, Староселье	1.08	0.077	$4.37 \cdot 10^{-3}$	$3.13 \cdot 10^{-4}$	247
Chara hyspida	»	Р. Клязьма, Болшево	—	—	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	—
Mycrocystis flos aquae Kirch	*Chroococcaceae*	Каспийское море, опресненная часть Оз. Бисерово	—	—	$3.10 \cdot 10^{-3}$	$6.84 \cdot 10^{-4}$	—
Cladophora Sauteri Kutz.	*Cladophoraceae*	Заболотское оз. Московск. обл.	—	—	$8.8 \cdot 10^{-5}$	—	—
» »	»	Оз. Верестово, Калинин. обл.	1.30	0.464	$8.49 \cdot 10^{-2}$	$3.02 \cdot 10^{-2}$	15.3
» »	»	Оз. Васильевское, Моск. обл.	—	—	$3.17 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	—
Sium latifolium L.	*Umbelliferae*	Окрести. Киева	—	—	$1.50 \cdot 10^{-1}$	$5.35 \cdot 10^{-2}$	—
Scirpus lacustris	*Ciperaceae*	Там же	0.830	0.125	$4.80 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	153
Equisetum limosum	*Equisetaceae*	Р. Клязьма, Болшево	0.348	0.0522	$2.59 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	134
Typha latifolia L.	*Typhaceae*	Там же	0.96	0.127	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$	631
Ranunculus circinnatus Sibth	*Ranunculaceae*	Пойма р. Москвы, Звенигород	—	—	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-4}$	—
			—	—	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$2.49 \cdot 10^{-4}$	—

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 30

Средние содержания Br в наземных и пресноводных растениях по данным различных авторов (в %)

Растения	Cl			Br			Средн. на зольн. вес	Cl/Br
	макс.	миним.	средн.	макс.	миним	средн.		
Наземные (по литературным данным)	—	—	—	$1.955 \cdot 10^{-3}$	0.0	$1.1 \cdot 10^{-3}$	—	378
Наземные (по нашим определениям)	—	—	—	$8.13 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	—
Пресноводные (по нашим определениям)	13.13	0.323	1.33	$1.50 \cdot 10^{-1}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$2.23 \cdot 10^{-3}$	$3.03 \cdot 10^{-4}$	726

Индивидуальность растений в этом отношении проявляется, однако, значительно больше, если мы будем пользоваться цифрами, отнесенными на абсолютно-сухое вещество, которые для нас интересны также и в ином отношении: по содержанию влаги органическое вещество почв ближе к последнему, чем к живому веществу растения. Ниже в главе о почвах мы будем поэтому пользоваться данными по содержанию брома в сухом веществе, которые для большинства наземных растений выше, чем соответствующие данные для почв, а для пресноводных растений выше, чем для наземных. Среди растений можно выделить группу видов, всегда более богатых бромом, чем другие представители флоры. Сюда относятся прежде всего почти все растения пресных вод, состав которых вообще отличается рядом характерных черт. Как видно из табл. 30, они приблизительно втрое богаче бромом, чем наземные виды. Отметим здесь, что в пресноводных растениях повышено также содержание хлора и иода. Последнее было отмечено еще A. Chatin и подтверждено более новыми определениями Th. Fellenberg. Заслуживает внимания, что, в отличие от растений солончаков, повышенное содержание брома в пресноводных растениях не связано с обогащением этим элементом окружающей среды. Напротив, некоторые из них, как, например, виды *Lemna*, *Startiotes* и некоторые другие, являются свободно плавающими формами и получают необходимый им бром из воды, содержащей обычно всего лишь $n \cdot 10^{-6}$ % Br. Концентрация брома растением в этих случаях достигает многих сотен раз. Наряду с обогащением бромом больших групп растений, связанных общностью экологических условий, в некоторых случаях более или менее повышенным содержанием брома характеризуются отдельные виды, часто относящиеся к различным семействам. Некоторые из них широко распространены (например *Agrostis vulgaris*), благодаря чему это явление имеет определенное геохимическое значение. Ниже мы подробнее остановимся на одном случае подобной концентрации, достигающей совершенно исключительных размеров — на пресноводной водоросли *Cladophora Sauteri* Kütz, представляющей собою реликтовую форму, очень редкую в Московской обл. и прилегающих районах (см. сводку А. Беляевой). Мы располагали материалом, собранным почти во всех известных местах обитания этой водоросли: в Заболайском озере (о *Cladophora* в этом водоеме см. работы А. Флерова и Б. Федченко, а также Е. Боруцкого и др.), в оз. Верестово, Калининской обл. (см. работу А. Богословского, С. Кулаева и С. Ягужинского) и, наконец, в оз. Васильевском, Московской обл. Ввиду интереса, который представляет каждое новое местообитание этой редкой водоросли, опишем кратко оз. Васильевское, в котором, совместно с К. П. Флоренским, мы обнаружили *Cladophora Sauteri*. Озеро Васильевское, расположенное в северной части Московской обл., находится в небольшой котловине, частично выполненной торфом, слагающим как берег обследованной (восточной) части озера, так и его дно. Вода озера слегка окрашена органическими соединениями, обладает болотистым вкусом и «наощупь» значительной щелочностью. Дно образует относительно плотный коричневый

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

торфянистый грунт, обладающий ясным запахом сероводорода с поверхностным студенистым, сметанообразным слоем, содержащим в местах залегания водоросли клочья ее полуразложившихся остатков. *Cladophora Sauteri* залегает в озере в нескольких местах, из которых нами были осмотрены два. Она образует здесь скопления, расположенные вблизи берега на глубинах от 20—25 до 100—150 см. Шары водоросли, достигающие 20 см в диаметре, лежат на дне в несколько слоев. Ближе к берегу начинаются заросли *Phragmites*, среди которых еще встречаются изредка шары *Cladophora*, постепенно пропадающие по мере продвижения к берегу. Нахождение *Cladophora* в Васильевском озере, насколько нам известно, в литературе не описано. Как видно из табл. 26, все эти образцы почти одинаково обогащены бромом. Желая проверить степень концентрации брома водорослью, мы провели определение этого элемента в воде озера и в грунте под залежью. В первой было обнаружено $6.7 \cdot 10^{-7}$% Br, во втором — $2.47 \cdot 10^{-4}$%. Таким образом, ведя расчет на живое вещество, мы должны признать, что *Cladophora* содержит брома в концентрации, почти в 80 000 раз большей, чем в окружающей среде (воде). История этой водоросли, вероятно, позволит объяснить особенности ее состава. Отметим здесь, что по содержанию хлора *Cladophora Sauteri* не отличается от других водных растений.

Для дальнейшей истории брома, захваченного и часто, в большей или меньшей степени, сконцентрированного растением, важно знать форму связи его в тканях последнего. К сожалению, для наземных растений такие данные совершенно отсутствуют и некоторые сведения можно получить только просматривая материал, известный для морских водорослей. Нужных данных, однако, и здесь немного. Укажем на работу C. Sauvageau (1925), который на основании своих опытов пришел к заключению, что водоросль *Antithamnionella sarniensis* содержит бром не в виде бромида, а также на данные H. Kylin, доказавшего, что ряд морских водорослей содержит бром в виде органического комплекса. Что касается пресноводных растений, то некоторые данные указывают, повидимому, что и в этом случае, по крайней мере, часть находящегося в них брома находится не в виде растворимых бромсодержащих соединений, переход которых в окружающую водную среду, учитывая относительно большие концентрации брома в растениях, был бы тотчас же замечен при отмирании растений. Как будет видно из дальнейшего, наши данные, которые будут изложены в главе об иловых водах, свидетельствуют о том, что сколько-нибудь значительного повышения содержания брома в водах, находящихся в контакте с растительными остатками, не наблюдается. Для большей убедительности мы решили, тем не менее, обратиться к самому растению и исследовать отдельно содержание брома как в его клеточном соке, так и в его нерастворимых частях (клеточных оболочках и пр.). При выборе растения мы остановились на водоросли *Cladophora Sauteri* Kütz, которая, обитая, как указано выше, в водоемах с нормальным содержанием брома, является энергичным концентратором этого элемента. Материал был подготовлен к анализу следующим образом. Образец живой водоросли, грубо отжатый от смачивающей его воды маленьким ручным прессом, был подвергнут сильному (до 300 кг/см^2) давлению на гидравлическом прессе. В процессе получения выжимки были разделены на две части: первая, содержащая, наряду с клеточным соком, некоторое количество смачивающей водоросли воды, и вторая — чистый клеточный сок. Содержание брома было определено в каждой из двух фракций в отдельности. Полученные данные сведены в табл. 31.

Учитывая количество каждой из полученных фракций, найдем, что клеточный сок, если даже за его счет отнести всю потерю в весе при сушке остатка от отжима (что, несомненно, было бы преувеличением) содержал не больше 0.08% всего брома, содержавшегося в водоросли. Таким образом, в данном случае можно говорить о наличии прочной связи брома с нерастворимыми компонентами живого растения. Вопрос о характере этой связи, которая может оказаться либо химической, либо чисто адсорбционной, остается пока неясным.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 31

Распределение Br в тканях *Cladophora Sauteri* Kutz

Материал	Вес, г	Содержание Br		
		%	мг на всю навеску	% от общ. содерж.
Живая *Cladophora Sauteri* Kütz. . . .	443	$3.42 \cdot 10^{-2}$	151.138	100.0
I порции вымимок	169	$1.60 \cdot 10^{-5}$	0.027	0.018
II » »	15	$7.14 \cdot 10^{-5}$	0.011	0.007
Остаток водоросли после отжима . . .	259	$5.84 \cdot 10^{-2}$	151.100	99.98

Рассмотрим еще вопрос о постоянстве содержания брома в данном виде, собранном в различных местностях. Сравнивая результаты анализов *A. millifolium* и *C. Jacea*, собранных в Болшеве, Кокла-Сола и в окрестностях Киева, мы видим, что концентрации брома различаются в 2.6 раза в первом случае и в 4.5 раза во втором. Для *E. Canadensis* различие достигает 6.5 раза, причем содержание брома в этом случае не коррелирует с концентрацией брома в илах, на которых была собрана *Elodea*. Различие лежит в тех же пределах для *T. pratense*, собранном в Кокла-Сола и в Британской Колумбии, и несколько выходит из них для *Ph. pratense* из Звенигорода и Британской Колумбии. Таким образом, концентрации брома в растениях континента для каждого данного вида лежат, как правило, в пределах одной декады. В этом отношении растения следуют правилу, установленному для состава других организмов (в частности см., например, результаты, найденные при анализе рясок, собранных в водоемах различных местностей).

Для оценки геохимической роли растений в отношении брома прежде всего нужно сделать подсчет количеств этого элемента, захватываемых ежегодно растительностью. Такие подсчеты в настоящее время возможно сделать для растительности умеренного пояса, в частности для зоны подзолов. Здесь однако мы ограничимся только данными для леса, для которого все расчеты значительно упрощаются, так как можно не принимать во внимание травянистой растительности, продукция органического вещества которой не велика по сравнению с продукцией древесных пород. Как видно из табл. 28, наиболее распространенные в зоне подзолов древесные породы — береза, осина, ель и сосна — почти не различаются по содержанию в них брома. Одного порядка для них и продукция органического вещества. Соответствующие данные были впервые получены в большом масштабе E. Ebermayer, а за ним E. Henry и многими другими авторами. Воспользуемся цифрами E. Ebermayer, являющимися сводкой сотен и тысяч отдельных определений, проведенных различными методами, причем отдельно учтем ежегодный прирост древесины с одной стороны и массу отпада — листьев, веток и пр., с другой. Последняя часть ежегодно возвращает в почву некоторое количество брома, дальнейшая судьба которого будет рассмотрена в другой главе. Основным источником влаги, а вместе с ней и брома, вносимых в почву извне, являются атмосферные осадки, количество которых для Москвы составляет 5360 т/га, содержащих в среднем $4.48 \cdot 10^{-7}$% Br, т. е. 24.0 г/га этого элемента. С этой величиной будем сравнивать количество брома, ежегодно потребляемое породами леса. В табл. 32 приводятся расчеты по ежегодному потреблению брома сосной и елью (данные отнесены на абсолютно сухое вещество, на 1 га).

Таким образом, в обоих случаях около 50% вносимого атмосферными осадками брома потребляется древесной растительностью.

Среднее содержание брома в злаках, составляющих главную часть травянистого покрова умеренного пояса, заметно выше содержания этого элемента в древесных породах. С другой стороны, ежегодная продукция органического вещества луговой и степной растительности одного порядка с продукцией

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 32

Ежегодное потребление Br основными древесными породами хвойного леса

Материал	Ежегодная продукция, кг/га	Содержание Br		
		%	Общее, г/га	% от внесени.
Сосновый лес				
Ежегодная продукция древесины	3233	$1.84 \cdot 10^{-4}$	5.9	25
» » опада	3186	$2.11 \cdot 10^{-4}$	6.7	28
Неиспользованный остаток брома осадков	—	—	11.4	47
Еловый лес				
Ежегодная продукция древесины	3435	$1.05 \cdot 10^{-4}$	6.7	28
» » опада	3007	$2.27 \cdot 10^{-4}$	6.8	28
Неиспользованный остаток брома осадков	—	—	10.5	44

леса. Не останавливаясь здесь на расчетах баланса брома для травянистого покрова, отметим только, что, как можно полагать, основываясь на этих данных, травянистая растительность, повидимому, удерживает больший процент брома от того количества, которое вносится атмосферными осадками. При оценке процента брома осадков, удерживаемого растительностью, нужно иметь в виду, что не весь вносимый таким образом в почву бром доступен для растения. Осадки, выпадающие в холодное время года (для Москвы из общей суммы 536 мм на долю снега приходится в среднем 137 мм, т. е. 26%), в значительной мере теряются для растительности, так как их воды уходят путем поверхностного стока. Это относится также и к части воды осадков, выпадающих в течение вегетационного периода. По данным A. Penck, для бассейна реки Эльбы путем стока ежегодно теряется 27.8% от общего количества осадков. Таким образом, процент брома осадков, используемый растительностью, как можно видеть из собственного материала, приближается к 100% от всего того количества, которое реально доступно растению. Примерно половина этого количества для леса и практически весь поглощенный бром для травянистой растительности ежегодно возвращается обратно в почву в новой форме, в виде более или менее устойчивых органических соединений, содержащих химически или адсорбционно связанный бром.

В заключение мы остановимся на среднем содержании брома в организмах суши. В работе А. П. Виноградова указаны те основные данные, из которых нужно исходить при расчете среднего содержания какого-либо элемента в наземных организмах. Средние должны лежать между составом лесных пород, с одной стороны, и составом луга с его смешанной травянистой растительностью, с другой. При расчете можно оставить в стороне организмы почвы и животных, так как относительная (по сравнению с растительностью) масса их невелика, а содержание брома, как можно судить по имеющимся данным, одного порядка с содержанием этого элемента в растениях. Конечно, при расчете нужно иметь в виду, что данные для растений почти исключительно ограничиваются растительностью умеренного пояса; однако, во-первых, поскольку можно судить по имеющимся определениям, растительность более южных областей (банан, фига, цитрусовые) содержит бром примерно в той же концентрации, как прочие растения, и, во-вторых, площадь, занимаемая тропическим лесом, составляет приблизительно одну пятую от общей площади лесов земного шара. Таким образом среднее для лесов умеренного пояса будет достаточно близко к истинному среднему для живого вещества. Из данных табл. 29 найдем среднее содержание брома в древесных породах, равным $9.4 \cdot 10^{-5}$ % на живое вещество, в злаках — $3.3 \cdot 10^{-4}$% на живое вещество, в сложноцветных — другом важном компоненте травянистого покрова — $2.2 \cdot 10^{-4}$% на живое вещество. Считая, что 3/4 всего живого вещества суши приходится на долю древесной растительности, а оставшаяся четверть на

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

травянистые растения, животные и проч. со средним содержанием брома $3 \cdot 10^{-4}\%$, найдем среднее содержание брома в живом веществе суши равным $1.5 \cdot 10^{-4}\%$ Br. Эта цифра несколько превышает как принятую А. П. Виноградовым ($8 \cdot 10^{-5}\%$), так и ту, которая была нами принята в одной из предыдущих работ.

Для подсчета общего количества брома, связанного живым веществом суши, примем массу последнего равной $n \cdot 10^{14}$ тонн (об этом см. у академика В. И. Вернадского, стр. 172, 179 и сл.). При среднем содержании брома в живом веществе суши $1.5 \cdot 10^{-4}\%$ это составит $n \cdot 10^{8}$ тонн брома.

VII. БРОМ В МОРЕ

Вопросы о содержании и распределении брома в море относятся к важнейшим в геохимии этого элемента, так как здесь мы встречаемся, во-первых, с наибольшими концентрациями брома, равномерно распределенными на столь большом участке земной поверхности, и, во-вторых, с наибольшими абсолютными его количествами. Как известно, гидросфера, составляющая по массе только 6.91% земной коры, содержит тем не менее $^3/_4$ всего имеющегося в ней брома.

Концентрация брома в море является одной из наиболее точно установленных постоянных нашей планеты. Начиная с M. Balard (1826), открывшего в 1826 г. этот элемент и обнаружившего его в воде Средиземного моря, появляются многочисленные указания на присутствие его в других морях (в Балтийском море — Wöhler, Kastner, в Северном море — Stromeyer, в Адриатическом море — V. Specz и в Мертвом море — Hermbstaedt). В некоторых из этих работ отмечается также сходство брома с хлором, постоянным спутником которого он является. Это свойство брома служило всегда руководящей нитью при поисках новых нахождений его в природе. В последующие годы появляются количественные определения брома в морской воде. За редким исключением (см. например анализ воды Каспийского моря, проведенный G. Rose) полученные при этом цифры неверны, и ими нельзя пользоваться. Сводку этих старых определений дает J. Roth. Более новые определения, среди которых, впрочем, тоже попадают ненадежные цифры, сведены F. Clarke. Критерием правильности данных может служить отношение Cl : Br, меняющееся для океана и отдельных морей по большей части в относительно узких пределах. Как будет видно из дальнейшего, одного этого признака, однако, недостаточно, поэтому во всех случаях, кроме того, следует тщательно оценить примененный метод анализа. В табл. 33 приведены наиболее достоверные определения как брома, так и хлора в океанах и морях.

Все приведенные цифры являются средними из указанного числа определений. Исключение представляют цифры W. Dittmar, который отдельно анализировал лишь несколько смесей морской воды, приготовленных из образцов поверхностных горизонтов, образцов средних и больших глубин и только один индивидуальный образец мелководья. Отметим часто встречающуюся в литературе неточность или даже прямую ошибку: при ссылке на работу W. Dittmar обычно приводится среднее из 77 якобы проведенных им определений брома в отдельных пробах воды, в то время как фактически им исследовались смеси, состоящие из 64, 71 и 70 индивидуальных образцов. В связи с этим нужно указать, что удивительное постоянство отношений Cl/Br, на которое он сам обратил внимание (оно изменялось в пределах от 293.0 до 294.5), является в значительной мере результатом осредненности данных и характеризует только неизменность отношения для вод с различных глубин (на что только и указывал сам W. Dittmar). Таким образом, отношение Cl/Br, изменяющееся для океана в сравнительно узких пределах, во внутренних морях подвержено сильнейшим колебаниям, далеко выходящим за пределы возможной погрешности анализа. Как пример, можно указать Средиземное море, различные части которого широко обследованы K. Natterer (1892). Отношение

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 33

Содержание Br в океанической и морской воде

Происхождение воды	Автор и год	Число образцов	Cl	Br	Cl:Br
Морская вода из различных частей света	W. Dittmar, 1884	206	1.9485 »	6.629·10⁻³ »	293.9
Атлантический океан	E. Berglund, 1885	4	19.92 г/л	—	294
» »	C. Makin, 1898	3	1.965‰	6.32·10⁻³‰	308
» »	L. Chelle, 1913	4	20.106 г/л	69.4 мг/л	290
Великий океан, бухта Вальпарайзо	» » »	1	19.963 »	74.0 »	258
То же, Strait of Georgia	A. Cameron, 1922	2	13.68 »	48.9 »	280
Мексиканский залив	E. Berglund, 1885	1	19.96 »	—	293
Северное море	» »	4	19.08 »	—	296
Ирландское море	Th. Thorpe и E. Morton, 1871	1	1.8626‰	6.133·10⁻³‰	304
Баренцово »	Анализ автора	1	1.894‰	6.66·10⁻³‰	284
» » 75°40′N, 17°18′E	» »	1	1.939‰	6.92·10⁻³‰	280
Гренландское море 78°41′N, 0°26′E	» »	1	1.985‰	6.97·10⁻³‰	285
Белое море 66°02′N, 35°57′E, гл. 50 м	» »	1	0.5565‰	7.31·10⁻⁴‰	743
То же, гл. 300 м	» »	1	0.543‰	7.30·10⁻⁴‰	744
Японское море, близ о-ва Русского	» »	1	1.865‰	6.60·10⁻³‰	284
То же	B. Васильев, 1937	45	1.833‰	6.35·10⁻³‰	294
Балтийское море	E. Berglund, 1885	3	11.00 г/л	—	301
» »	L. Chelle, 1913	1	2.698 »	7.87 мг/л	343
» »	E. Zarins u. J. Ozoliņš, 1936	75	0.3660‰	1.215·10⁻³‰	297
Средиземное море	B. Berglund, 1885	1	20.67 г/л	—	292
» »	K. Natterer	42	2.1132‰	6.3·10⁻³‰	334
» »	Th. Schloesing, 1906	1	21.676 г/л	72 мг/л	301
» »	L. Chelle, 1913	5	21.619 »	78.0 мг/л	277
Адриатическое море	E. Berglund, 1885	1	21.17 »	—	293
» »	L. Winkler, 1916	1	18.407 »	63.81 мг/л	288.5
Ионическое »	K. Natterer, 1892	8	2.1465‰	7.1·10⁻³‰	300
Эгейское »	» 1894	14	2.0611‰	6.1·10⁻³‰	339
Мраморное »	» 1895	12	1.632‰	5.0·10⁻³‰	327
Красное »	» 1895	7	2.227‰	6·10⁻³‰	368
Черное »	C. Колотов, 1892	6	1.1829‰	3.8·10⁻³‰	311
» »	L. Chelle, 1913	1	9 940 г/л	28.4 мг/л	350
Черное море, Севастопольская бухта	Анализ автора	1	0.825‰	2.80·10⁻³‰	295
Черное море. 43°10′N, 35°45′E, гл. 1000 м	» »	1	4.227‰	4.27·10⁻³‰	288
Азовское море	» »	1	0.347‰	1.48·10⁻⁴‰	2346

Cl/Br, равное в среднем, по определениям этого автора, 334, колеблется в пределах от 299—330 в области между 19° и 23° в. д. до 293—598 в области, лежащей между 23° и 37° в. д.

Резкими колебаниями характеризуются и другие моря, изученные K. Natterer — Мраморное, Эгейское и Красное. К сожалению, для большинства других морей мы не располагаем таким обилием данных. По некоторым наблюдениям, однако, такое же явление иногда имеет место и в других случаях. Так, например, одна из станций, сделанных В. Васильевым в Японском море (ст. № 32), показывает явную тенденцию к обеднению бромом воды верхних горизонтов, на других станциях, напротив, преобладают относительно повышенные содержания брома (ст. № 28 и 29). Такое же явление мы наблюдали в Белом и Азовском морях, где отношения Cl/Br аномально велики. На относительное обеднение бромом морской воды, опресненной реками (Балтийское море), обратил внимание L. Chelle (его данные для Балтийского моря не под-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 3

Содержание Br и Cl в морях и других водоемах (в %)

№ об-разца	В о д о е м	Плотность воды, d	Cl, %	Br, %	Cl/Br
	Карабугазский залив, пристань Сартас. Смесь двух образцов, взятых 29/X и 30/X 1932 г. (анализ в работе автора)	1.172	10.73	$1.54 \cdot 10^{-2}$	697
	Баренцово море	1.025	1.894	$6.66 \cdot 10^{-3}$	284
	Японское море, близ о-ва Русского	1.025	1.865	$6.60 \cdot 10^{-3}$	283
	Черное море, Севастопольская бухта, глуб. 0 м	1.011	0.825	$2.80 \cdot 10^{-3}$	295
	Черное море, 43°10′N, 35°45′E, глуб. 1000 м, 15/XI 1937 г.	1.016	1.227	$4.27 \cdot 10^{-3}$	288
	Азовское море	1.006	0.347	$1.48 \cdot 10^{-4}$	2346
	Высыхающая лужа близ оз. № 5. 8/VII 1932 г.	1.158	12.31	$1.21 \cdot 10^{-3}$	10200
	Каспийское море, Красноводский залив	1.012	0.629	$8.80 \cdot 10^{-4}$	715
261	Каспийское море, Сев. часть, ст. № 29 44°56′N, 47°57′E, глуб. 0 м, 1937 г.	1.007	0.364	$4.60 \cdot 10^{-4}$	792
262	Каспийское море, Сев. часть, ст. № 16, 45°49′N, 51°06′E, 27/VIII 1937 г.	1.006	0.451	$6.28 \cdot 10^{-3}$	718
263	Каспийское море, Южн. часть, ст. № 51, 37°58′3″N, 52°11′E, глуб. 0 м, 22/XII 1936 г.	1.009	0.523	$7.15 \cdot 10^{-4}$	732
264	Гренландское море. Ст. № 2389, э/с «Персей», 78°41′N; 0°26′E, 11/IX 1933 г.	1.026	1.985	$6.97 \cdot 10^{-3}$	285
266	Баренцово море. Ст. № 15, э/с «Омуль», 67°30′N, 46°00′E, глуб. 13 м, 3/IX 1937 г.	—	—	—	—
265	Баренцово море. Ст. № 2380, э/с «Персей», 75°40′N; 17°18′E, глуб. 213 м, 6/IX 1933 г.	1.025	1.939	$6.92 \cdot 10^{-3}$	280
268	Белое море. Ст. № 25, э/с «Шарлотта», 66°02′N; 35°57′E, глуб. 50 м, 15/VIII 1931 г.	1.010	0.543	$7.31 \cdot 10^{-4}$	743
267	Белое море, 66°02′N; 35°57′E, глуб. 300 м, 25/VII 1931 г.	1.010	0.543	$7.30 \cdot 10^{-4}$	744
269	Карабугазский залив. Ст. № 35, дно, 10/XI 1936 г.	1.208	12.65	$1.83 \cdot 10^{-2}$	692
260	Карабугазский залив. Ст. № 30, дно, 10/XI 1936 г.	1.204	12.33	$1.75 \cdot 10^{-2}$	705
297	Азовское море. Ст. № 754/2, э/с «Зернов», глуб. 0 м, 19/X 1937 г.	1.006	0.573	$2.03 \cdot 10^{-3}$	282
298	Азовское море Ст. № 757/5, э/с «Зернов», глуб. 0 м, 19/X 1937 г.	1.007	0.651	$2.27 \cdot 10^{-3}$	287
299	Азовское море. Ст. № 763/20, э/с «Зернов», глуб. 0 м, 20/X 1937 г	1.008	0.662	$2.40 \cdot 10^{-3}$	279
301	Азовское море. Ст. № 1, глуб. 9 м, 45°30′N, 36°41′E, 15/XII 1938 г.	1.007	0.684	$2.45 \cdot 10^{-3}$	279
303	Азовское море, глуб. 0.5 м, 43°03′ 20″N, 37°35′20″E, 6/XII 1938 г.	1.003	0.251	$1.30 \cdot 10^{-3}$	193
304	Аральское море. 1938 г.	1.007	0.376	$1.72 \cdot 10^{-4}$	2187
305	» » »	1.007	0.383	$1.85 \cdot 10^{-4}$	2071
306	Каспийское море. Ст. № 25, 46°37′N, 51°30′E, глуб. 0 м, 30/VII 1937 г.	1.006	0.401	$5.55 \cdot 10^{-4}$	723
307	Каспийское море. Ст. № 2, 46°30′N, 50°17′E, глуб. 0 м, 2/VII 1937,	1.001	0.199	$2.68 \cdot 10^{-4}$	743

твердились, впрочем, позднейшими работами L. Zarin и J. Ozolin), объяснивший это явление влиянием речной воды, отношение Cl/Br в которой, как он полагал, может быть отличным от морского. С еще большей резкостью относительное обеднение бромом выступает для внутренних «морей» — озер Каспийского и Аральского, о которых будет сказано подробнее в одной из последующих глав. Каковы бы ни были эти колебания (детальное изучение их пока еще является вопросом для последующих исследователей), нужно считаться с фактом их наличия. Существуют два мнения о причинах этого явления. Первое, о котором уже упоминалось выше, было высказано L. Chelle. Простой расчет, а также некоторые численные величины показывают, однако, малую вероятность этого объяснения для большинства случаев. Действительно,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

трудно предположить, чтобы речные воды, всегда содержащие абсолютно ничтожное количество брома (в сотни и тысячи раз меньшее, чем содержание его в морской воде) могли оказать заметное влияние на относительное содержание обоих галоидов в море даже в том случае, если разведение последнего велико. Иногда, однако, можно проверить на конкретных примерах это предполагаемое влияние. Одним из таких случаев является Азовское море, опресненное водами рр. Дон и Кубань. Как будет видно из дальнейших данных, вода р. Дон характеризуется отношением Cl/Br, равным 613, т. е. величиной, значительно меньшей, чем было получено для моря (2346). Само собой разумеется, что причину нарушения следует искать в другом месте. Второе мнение было высказано K. Natterer, в течение ряда лет работавшим на Средиземном, Эгейском и других морях, установившим, что поверхностные воды Средиземного моря в области между дельтой Нила и Соллумским заливом (побережье Африки) сильно обеднены бромом. K. Natterer связывает это явление с деятельностью водорослей, связывающих бром, а после отмирания переносящих его в донные отложения. Обедненные бромом воды переносятся далее течениями в Эгейское и Мраморное моря, где, наряду с образцами, характеризующимися нормальным отношением Cl/Br, встречаются такие, где это отношение повышено. Бром теряется при этом из воды верхних горизонтов, где особенно велико количество водорослей; некоторые наблюдения K. Natterer подтверждают его точку зрения. Обеднение бромом было констатировано этим исследователем также для некоторых станций Красного моря, где оно вызвано, по его мнению, жизнедеятельностью кораллов. Эти поглотительные процессы нашли отражение в нашей сводной табл. 34, где средние величины Cl/Br для всех этих морей более или менее повышены. Нужно отметить, что воды Средиземного моря на наиболее западных станциях K. Natterer, а также образцы, исследованные другими авторами, имели нормальный состав. С точки зрения K. Natterer, можно было бы объяснить дефицит брома в воде Азовского моря, где развитие различных представителей фитопланктона часто достигает колоссальных размеров, сопровождается цветением воды и всплыванием на поверхность масс водорослей.

Большая часть данных, сведенных в табл. 34 по методу их получения, дает представление о содержании в морской воде бром-иона. После того, как L. Winkler обнаружил в морской воде иодат-ион, возникло предположение о возможности нахождения здесь брома в виде бромата. A. Cameron проверил это предположение и пришел к заключению, что количество брома в виде бромат-иона, если последний вообще присутствует в морской воде, не превышает 1% от общего количества брома.

Резюмируя весь сообщенный материал, мы приходим к заключению, что хотя в большинстве случаев относительное содержание брома в море довольно постоянно, иногда наблюдается значительное обеднение воды бромом. Можно полагать, что, по крайней мере в некоторых морях, это явление связано с жизнедеятельностью организмов (водорослей и, быть может, других), связывающих бром и выводящих его из окружающей среды. Бром в этом отношении разделяет участь других микроэлементов морской воды — P, N, Si, вероятно, J и других, концентрация которых стоит в тесной связи с процессами жизнедеятельности населяющих воду организмов — главным образом, фитопланктона. Дальнейшее наблюдение над ходом концентрации брома по временам года даст более определенный ответ на этот вопрос.

ЛИТЕРАТУРА

Ackroyd W. On the circulation of salt in its relations to geology. Geol Mag N. S. 1901, 8, 445, 558.

Андреев М. Общая характеристика поражения эндемическим зобом в Марибласти. Тр. Экспедиции по изуч. эндемического зоба в Марийской области, ч. 2, 3, Казань, 1931.

Bachmann E. u Pertini F. Systematic investigation of waters for bromine. Boll. obras. sanit. nacion (Buenos Aires) 1940, 3, 396.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Balard M. Mémoire sur une substance particulière contenue dans l'eau de la mer. Ann. Chim. Phys. 1826, 32, 337.

Беляева А. О секции *Aegagropila* Kütz. рода *Cladophora* Kütz. в связи с исследованием некоторых водорослей этой секции, найденных в России. Ботанические материалы Инст. споровых растений Гл. ботан. сада РСФСР, т. 1, 1922, вып. 6, 86.

Bernhardt H. u. Ucko H. Ueber den physiologischen Bromgehalt des Blutes. Biochem. Z., 1925, 155, 174.

Bleyer B., Schwaibold J. u. Harder B. Beitrage zur Kenntnis des Jodumlaufs in der Natur. Biochem. Zs., 1932, 251, 87.

Богословский А., Кулаев С. и Игумнищев С. Материалы по изучению Бежецких водоемов. Зап. Болшевской биол. ст., 1935, вып. 7—8, 43.

Berglund E. Z. f. analyt. Chem. 1885, 24, 184.

Berglund E. Ueber den Bromgehalt des Meereswassers. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1885, 18, 2888.

Воруцкий Е., Зайцев Г., Россолимо Л. и Снихарский Н. Обследование Заболотского озера в связи с осушительными работами в бассейне р. Зубны. Тр. лимнолог. ст. в Косине, 1931, 13—14, 5.

Botom. Jb. agricult.-Chem. 1875, 175.

Bottini O. Le pioggie causliche nella regione vesuviana. Ann. chim. appl. 1939, 29, 425.

Brandt H. Untersuchungen über die chemiche Wechselwirkung zwischen Bodenschlamm und Wasser. Gesundheits-Ingen., 1933, 56, № 43, 150.

Брусевич С. и Виноградова Е. Накопление биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия в связи с характером грунтов. ДАН СССР, 1943, 27, 575.

Брусевич С., Невзняк Р., Поливановская В. и Сибиряков М. О влиянии донных отложений на химизм пресных водоемов. Гидрохим. материалы, 1939, 11, 131. ДАН СССР, 1938, 21, 286.

Бурксер Е. и Бурксер В. Определение иода и брома в атмосферном воздухе при их совместном присутствии. 1937. Прикл. хим. № 10, 2153.

Бурксер Е., Бурксер В., Капустин И. и Короповский В. Опыт исследования некоторых малых составных частей воздуха на побережье Черного и Азовского морей. Сб. «Академику В. И. Вернадскому», 1, 1936, 361.

Бурксер Е. и Гернет Е. Спроба аерохімічного здійснання євпаторійського і Мойнакського курортів. Геол. журн. 1939, № 6, вып. 3.

Cabannes J., Dufay J. et Ganzity. Le sodium atmosphérique C. R. 1938, 206, 1525.

Cameron A. A note on the relative chlorine, bromine and iodine content in the waters of the Strait of Georgia, B. C. Contrib. to Can. Biol. N. S. I. Nos 5, 75, 1922.

Cauer H. Die Beschaffenheit der Luft in der Nähe von Gradierwerken. Der Balneologie, 1936, 3, 555.

Cauer H. Bestimmung des Gesamtoxydationswertes, des Nitrits, des Ozons und des Gesamtchlorgehaltes roher und vergifteter Luft. Zs. analyt. Chem., 1935, 103, 321, 385.

Cauer H. Chemisch-bioklimatische Studien in der Bretagne. 1. Biochem. Zs. 1937, 292, 116.

Cauer H. Entnahmeapparatur für chemisch-klimatologische und technische Luftuntersuchungen. Zs. analyt. Chem., 1935, 103, 166.

Cauer H. Das Jod der Luft, sein chemisches Verhalten und seine bioklimatische Bedeutung. Veröffentlichung aus dem Geb. d. Medizinalverwaltung, 1933, 39, Heft 6.

Chatin A. Correspondance C. R. 1852, 34, 409.

Chatin A. De la diffusion générale de l'iode, et de l'existence dececorps dans l'air, dans les eaux, dans les minéraux et les corps organisés. C. R., 1858, 46, 399.

Chatin A. Existence de l'iode dans les plantes d'eau douce. C. R. 1850, 30, 352

Chatin A. Premier rapport sur la recherche de l'iode dans l'air, les eaux etc. Arch. Miss. sc., 1854, 3, 338.

Chatin A. Présence de l'iode dans l'air et absorbtion de ce corps dans l'acte de la respiration animale. C. R. 1851, 32, 669.

Chatin A. Recherche de l'iode dans l'air, les eaux, le sol et les produits alimentaires des Alpes, de la France et du Piémont. C. R 1851, 33, 529; 1852, 34, 14.

Chatin A. Ueber das Vorkommen des Jods in allen Süsswasserpflanzen. Journ. prakt. Chem. 1850, 50, 273.

Chelle L., Les bromures des eaux marines. Bull. Inst. Oceanograph. Monaco, № 260, 1913.

Clarke F. a. Washington H. The composition of the earth's Crust. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 127, 1924.

— Data of geochemistry 5-th ed., Washington, 1924.

Damiens A. Le brome chez les êtres vivants. Son cycle dans la nature. Chem. Weekblad, 1938, 35, 23.

Damiens A. et Blaignan S. Sur le brome normal (règne végétal): grames, comestibles, blé, pain. C. R. 1931, 193, 1460.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Damiens A. et Blaignan S. Sur le brome normal (règne v[illegible]al): plantes et fruits comestibles. C. R. 1932, 194, 2077.
De Jong J. Ein nieuwe micro-methode ter bepaling van bromium in organish material. Purmerend, 1936.
Dittmar W. Report on researches into the composition of ocean-water collected by H. M. S. Challenger during the years 1873—76. Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. Vol. I. Phys. a. Chem., 1884.
Dixon T. The determination of bromine in normal blood. Biochem. Journ. 1934, 28, 48.
Доброльский С. и Вавилов Н. К вопросу о выносе солей на сушу с брызгами морской воды. Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. 1938, № 1. 23.
Don J. The genesis of certain auriferous iodes. Trans. of the Amer. Inst. of Min. Engin., 37, 564, 1898.
Драгомирова М. Содержание иода в питьевых водах. Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, 1944, 7.
Ebermayer E. Die gesammte Lehre der Waldstreu mit Rucksicht auf die chemische Statik des Waldbaues. Berlin. 1876.
Fellenberg Th. et Lunde G. Contribution à la géochimie de l'iode. Norsk. geolog. Tidskrift, 1926, 9, 48.
Fellenberg Th. u. Lunde G. Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Biochem. Z., 1926, 175, 162.
Fellenberg Th Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. Ergebn. d. Physiol., 1926, 125, 259.
Флеров А. и Федченко В. Сообщение о Cladophora Sauteri Kütz. Bull. Soc Natur. Moscou. N. S. 1896, 10, 114.
Gautier A. L'iode existe-t-il dans l'air.C. R. 1899, 128, 643.
Gautier A. Quantité maximum de chlorures contenus dans l'air de la mer. C. R. 1899, 128, 715. Bul. Soc. Chim. de Paris, 1899, 21, 391.
Godard H. a. Seyer W. The determination of sodium chloride content of air. Trans. Roy. Soc. of Canada. Sec. III, 1936, 30, 85.
Guaresohi J. Ueber die Verbreitung des Broms in der Natur und über seinen Nachweis, besonders in organischen Substanzen. Zs. analyt. Chem. 1913, 52, 538.
Guareschi J. Neue Beobachtungen über meine neue charakteristische und scharfe Reaktion auf Brom. Zs. analyt. Chem. 1913, 52, 607.
Harvey C. The determination of iodine in biological substances. London, 1935.
Henry E. Les sols forestiers. Paris-Nenoy, 1908.
Hermstaedt. Ueber das Vorkommen des Broms. Ann. Phys 1827, 10, 627
Heymann J. Jodium in het waterleidingbedrijf. Water en Gzs. 1925, № 4.
Игнатович З. К вопросу о содержании хлора в воздухе в районе Сакского озера. Курортология и физиотерапия, 1934, № 2, 193.
Jaskson D. The normal distribution of chlorine in the natural waters of New-York and New England Water-Supply a. Irr. Paper. U. S. Geol. Survey, № 144. 1905.
Jesser H. u. Thomas E. Jod-Luft Untersuchungen. Zs. analyt. Chem. 1939, 116, 305.
Joly J. An estimate of the geological age of the earth. Sci. Trans. Roy. Dublin Soc. VII, Ser. II, 1899.
Joly J. The circulation of salt and geological time. Geol. Mag. N. S., 1901, 8. 344.
Jorisson W. u. Filipo H. Eine einfache Methode zur Darstellung von konzentrierten carbonatfreien Lösungen von Natrium und Kaliumhydroxyd durch Elektrolyse im Laboratorium. Z. angew. Chem. 1910, 23, 726.
Карякин Ю. Чистые химические реактивы. Лг. 1936.
Kastner. Kastne's Archiv. 1827, 12, 256.
Kinch E. The amount of chlorine in rainwater collected at Cirencesret. J. Chem. Soc. 1887, 51, 92.
Книпович Н. Работы Азовско-черноморской научно-промысловой экспедиции в 1922—1924 гг. Тр. Азовско-Черноморской научно-промысл. эксп., в. I, 1926. То же в 1925—1926 гг., в. II, 1927.
Kohler H. Studien über Nebelfrost und Schneebildung und über den Chlorgehalt des Nebelfrostes, des Schnees und des Seewassers im Waldgebiet. Bull. geol. Inst. Univers. of Upsala, 1937, 26, 279
Kohler H. Untersuchungen über die Elemente des Nebels und der Wolken. Meddel. f. Statens Meteorolog.-Hydrograf. Anst. 1925, 2, № 5, 3.
Колотов С. О составе соляной массы Черного моря. ЖРФХО 1892, 24, 77.
Коссович П. О круговороте серы и хлора на земном шаре Сообщения из Бюро по земледелию и почвоведению УСГУ. Землев. и земледел. Сообщение XII, 1913.
Ковда В. Солончаки и солонцы. Изд. АН СССР. М. — Л. 1937.
Kylin H. Ueber Vorkommen von Jodiden, Bromiden und Jodidoxydasen bei den Meeresalgen. Zs physiol. Chem., 1930, 186, 50.
Lawes J., Gilbert J. a Warington R. New determination of ammonia, chlorine and sulfuric acid in the rain-water collected at Rothamsted. J. Roy. Agric, Soc. of England [2], 19, 319, 1883.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Leefland K. De chemische samenstelling van den neerslag in Nederland. Chem. Weekbl. 1938, 35, 658.

Leipert T. u. Watzlawek O. Die Bestimmung kleinster Bromiregen in biologischen Flüssigkeiten. Z. physiol. Chem. 1934, 226, 1.

Leipert T. Microchim. Acta. 1938, 3, 147.

Makin C. On the composition of the Atlantic ocean. Chem. News, 1898, 77, 155, 171.

Marchand E. Nouvelle note sur la présence de l'iode dans les eaux atmosphériques C. R. 1858, 44, 806.

Marchand E. Sur la présence de l'iode dans les eaux douces et dans les plantes terrestres. C. R., 1850, 31, 495.

Материалы по климатологии Московской губернии под редакцией В. Власова, т. I и II, М. 1914.

Müller N. The amount and composition of the drainage through unmanured and uncropped land, Barnfield, Rothamsted. J. Agricult. Sc., 1, part 4, 1906, 377.

Милославский В. и Лось Л. Водоснабжение некоторых районов Звениговского и Моркинского кантонов Маробласти в санитарном отношении. Тр. Экспед. по изуч. эндемического зоба в Марийской области. вып. 1, 3. Изд. Маробллисполкома, 1929.

Милославский В. и Лось Л. Водоснабжение селений Марийской области в санитарном отношении по данным обследования 1929 г. Тр. Экспед. по изуч. эндемического зоба в Марийской области, ч. 2, 31, Казань, 1931.

Милославский В. и Лось Л. Исследование воды некоторых источников Маробласти на содержание иода. Тр. Экспед. по изуч. эндемического зоба в Марийской области, ч. 2, 106, Казань, 1931.

Müntz A. Sur la répartition du sel marin suivant les altitudes. C. R. 1891, 112, 447.

Natterer K. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer. Monatsch. f. Chem. 1892, 13, 873.

Natterer K. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer. II. Monatsch f. Chem. 1892, 13, 897.

Natterer K. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer. IV. Monatsch. f. Chem. 1894, 15, 530.

Natterer K. Chemische Untersuchungen im Rothen Meere. Monatsch. f. Chem. 1899, 20, 1.

Natterer K. Tiefsee-Forschungen im Marmara-Meer auf S. M. Schiff «Taurus» im Mai 1894. Monatsch. f. Chem. 1895, 16, 405.

Neufeld A. Contributions to the biochemistry of bromine. I. Can. J. of Research., 1936, 14 A, 160.

Olszycka L. Sur le dosage du brome dans les substances biologiques. Bull. Soc Chim. Biol. 1935, 17, 852.

Озеров С. Волга, Ока и Москва-река как источники водоснабжения г. Москвы. Тр. Комиссии по изысканию новых источников водоснабжения г. Москвы, вып. 4, 1927.

Pincussen L. u. Roman W. Methodische Mitteilungen. IX. Biochem. Z., 1929, 207, 416.

Posepny F. Zur Genesis der Salzablagerungen, besonders jener im nordamerikanischen Westen. Sitzungsber. math — naturw. Cl. Akad. Wiss. Wien. LXXVI, I Abt 1877, 179.

Quitmann E. u. Cauer H. Jod-Luftuntersuchungen. Zs. analyt. Chem., 1939, 116, 305.

Quitmann E. Ueber die Bestimmung von Luftbeimengungen und die Bedeutung chemischer Untersuchungsmethoden für Meteorologie und Klimatologie. Angewandte Chemie, 1940, 53, 80

Reith J. Ueber den Jodgehalt der Atmosphäre in Holland. Biochem. Z., 1933, 260, 115

Pena A. Адсорбция морскими илами ионов SO''_4 и Cl' из морской воды. Вестник дальневост. фил. АН СССР, № 18, 1936, 160.

Rickard T. The formation of Bonanzas in the upper portions of gold-veins. Trans. Amer Inst. of Min. Engin., 1902, 31,198.

Роде А. Подзолообразовательный процесс. Изд АН СССР, М.–Лг. 1937.

Roth J. Allgemeine und chemische Geologie. Bd. I, Berlin, 1879.

Sauvageau C. Sur localisation du brome chez Algue floridée. C. R 1925, 181, 841

Chleesing Th. Contribution à l'étude chimique des eaux marines. C. R, 1906, 142, 320.

Schröder J. Ueber die Mineralbestandtheile des Regenwassers. Iber. Agric. Chem. 1876, Bd. XVI—XVII, 175.

Селиванов Л. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Сообщение I, II и III. Тр. Биогеохим. лаб. 1939, 5, 113.

Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Сообщение IV Труды Биогеохим. лаб. АН СССР. 1944, 7, 55.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Селиванов Л. Материалы по гидрохимии и гидрографии р. Клязьмы. Зап. Болшевской биол. ст. 1937, 10, 3.
Селиванов Л. и Волковицкая Е. О составе илов и иловых вод рек Клязьмы. Зап. Болшевской биол. ст. 1939, 11, 57.
V. Spèczy Wien. Zs. II, 485.
Stromeyer. Kastner's Archiv. 10, 117.
Suess E. Hot springs and volcanic phenomena. Geogr. Journ., 1902, 20, 517.
Thorpe Th. u. Morton E. Ueber das Wasser des irländischen Meeres. Ann. Chem. u. Pharm. 1871, 158, 122.
Van der Meulen J. Chem. Weekbl. 1931, 28, 82.
Васильев В. Содержание брома в воде Японского морл. Прикл. хим. № 10, 1937, 1296.
Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II, ч. I, вып. I—III, Лг. 1933—1936.
Вернадский В. и Виноградов А. О химическом элементарном составе рясок (Lemna) как видовом признаке. ДАН СССР сер. А. 1931, № 6, 148.
Вернадский В. И. Очерки геохимии. Изд. 4, М. — Лг 1934.
Wilson A., Brock Ch. Salt-spring and severe gales. Symon's Monthly Meteorology. Mag. 1895, 29, 178.
Wilson A. Sea spray carried far inland. Symon's Meteorolog. Magaz., 1912, 97, 9.
Winkler L. Der Bromid-Jongehalt des Meerwassers. Z. angew. Chem. 1916, 29, I, 68.
Winnek P. a. Smith A. The determination of bromine in biological substances. J. Biol. Chem. 1937, 119, 93.
Виноградов А. И. Правила определения среднего веса животных и растений. Лг., 1927.
Виноградов А. И. Иод в морских илах. Тр. Биогеохим. лаб. 1939, 5, 19.
Виноградов А. И. Биогеохимические провинции и эндемии. ДАН СССР, 1938, 18, 283.
Виноградов А. И. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. ДАН СССР, 1944, 46, 74.
Виноградов А. И. Геохимия и биохимия. Успехи химии, 1938, 7, 645.
Виноградов А. И. Геохимия рассеянных элементов морской воды. Успехи химии, 1944, 13, 3.
Виноградов А. И. Геохимические исследования в области распространения Уровской эндемии. ДАН СССР, 1939, 23, № 1, 64.
Виноградов А. И. Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д. И. Менделеева. Тр. Биогеохим. лаб 1935, 3, 5.
Витынь Я. Количества Cl и SO_3, поступающих в почву с атмосферными осадками. Опытн. агрон., 1911, № 12, 20.
Wöhler. Auffindung des Broms im Ostseewasser. Ann. Phys. u. 1827, 10, 509
Woodrow. Preliminary report on a study of atmospheric Chlorides. Monthly Weather Review, 1937, 65, 147. Meteorolog. Zs, 1937, 54, 71.
Высоцкий Г. Гидрологические и геобнологические наблюдения в Велико-Анадоле, VI. Об источниках и движении солей в почве и грунте Почвоведение, 1900, № 2, 113.
Высоцкий Г. К вопросу о солонцах и солеиосных грунтах Почвоведение, 1903, № 2, 161.
Zarins E. u. Ozolins J. Petijumi par broma un silicija daudzumiem Rigas juras lioi un Baltijas jura. Latvijas Univ. Raksti. Kim. Fak. Ser. 1936, 3, 321.
Zenger H. Eine bis jetzt vernachlassigte Jodquelle. Jod und Brom in den Süsswasserpflanzen. Arch. Pharm. [3], 1875, 6, 137.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VIII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VIII

Д. П. МАЛЮГА

К ГЕОХИМИИ РАССЕЯННЫХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В БИОСФЕРЕ

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
I. Введение	75
II. Химические свойства никеля и кобальта и методы их определения	77
III. Исследование миграции никеля, кобальта и меди в почвах	86
IV. Миграция никеля, кобальта и меди в природных поверхностных водах	102
V. Распространение никеля и кобальта в организмах, торфах, углях и т. п.	114
VI. Обсуждение экспериментальных данных по изучению миграции никеля и кобальта в биосфере	
VII. Выводы	131
Литература	134
	138

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

I. ВВЕДЕНИЕ

Возросшее в связи с войной потребление редких и реже встречаемых элементов (вольфрама, молибдена, кобальта, олова и т. п.) настоятельно требует от нас усиления дальнейшего их геохимического изучения. Уже сейчас, на основе выдающихся исследований русских и иностранных ученых—В. И. Вернадского (1927), В. Гольдшмидта (1938) и многих других, мы знаем, что главная доступная нам масса так называемых «малых элементов» в земной коре находится в рассеянном состоянии и лишь незначительная ее часть образует самостоятельные минералы. Изучение именно этой основной массы металлов, находящейся в рассеянии в горных породах, в почвах, в природных водах и организмах, приобретает сейчас исключительное значение.

Среди элементов, составляющих космос, исторически обособлялись пары, триады и целые группы элементов, обладающих сходными химическими и геохимическими свойствами. Такими элементами являются натрий и калий, никель и кобальт, хлор, бром и иод и др. У никеля и кобальта эти свойства отмечались уже давно, еще со времени открытия никеля Кронстедтом (1751 г.) (Либих, 1849; Бомон, 1847; Брейтгаупт, 1849). Последующими работами Н. Фохта (1899), Ф. Кларка и Х. Вашингтона (1924), (1926), В. И. Вернадского (1923), А. Е. Ферсмана (1933) и многих других было установлено одинаковое широкое распространение никеля и кобальта в горных породах, рудах и минералах. При этом сначала И. Фохту, а затем и ряду других исследователей удалось констатировать некую постоянную зависимость в содержании никеля и кобальта в горных породах, а именно, что содержание никеля в породах всегда выше содержания кобальта в 10 (20) раз.

Обобщая огромный экспериментальный материал по изучению никеля и кобальта в горных породах и минералах, Ф. Кларк и Х. Вашингтон произвели расчет среднего содержания никеля и кобальта в земной коре. По их данным, нахождение никеля в земной коре равно 0.018%, а кобальта 0.001%, отношение кобальта к никелю равно 1 : 18. Более поздние данные А. Е. Ферсмана (1939), В. Гольдшмидта (1938) и др. по содержанию никеля и кобальта в биосфере меняют это соотношение в сторону повышения содержания кобальта.

Геохимическое распределение никеля и кобальта в земной коре, естественно, обусловлено их химическими и физико-химическими свойствами. В развернутой периодической системе элементов никель и кобальт, как известно, занимают среднее место в первом большом периоде. Это положение характеризует их общую способность к образованию неэлектростатических связей — гомеополярных и других и склонность к образованию комплексных соединений. Второй особенностью никеля и кобальта и всего семейства железа, куда относятся эти элементы (В. Гольдшмидт, 1929), является незаполненность внутренней электронной оболочки $3d$, в силу чего валентность их часто определяется не двумя наружными электронами, а недостающими электронами внутренних оболочек — двумя у никеля и тремя у кобальта. Отсюда возникает отличие степеней валентности у никеля и кобальта. Нечетность порядкового номера у кобальта (27) характеризует кобальт, согласно правилу Оддо и Гаркинса, как элемент более активной миграции и рассеяния. Не менее важное значение в геохимической миграции никеля и кобальта имеют ионные и атомные радиусы, координационные числа и т. д.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Эмпирические данные по распространению никеля и кобальта позволяют говорить о различном их поведении в двух резко отличных геосферах, в первой — высокотемпературной, характеризуемой высокой диссоциацией на ионы, недостаточным наличием свободного кислорода и т. д., и во второй — биосфере, характеризуемой наличием у никеля и кобальта молекулярных связей, наличием свободного кислорода, невысоких температур при активной деятельности организмов.

При дифференциации магмы в условиях первой геосферы никель и кобальт вместе с магнием, железом, хромом и некоторыми другими элементами уходят в силикатный расплав, концентрируясь в породообразующих минералах, богатых магнием и железом, в оливине и др. Близость ионных радиусов железа (0.83), никеля (0.78), кобальта (0.83) и двухвалентной меди (вероятно, 0.76) с ионным радиусом магния (0.78) способствует относительному накоплению этих металлов в момент кристаллизации основных и средних пород: в перидотитах, дунитах, габбро и диабазах, богатых магнием. Однако изоморфное замещение магния в магниевых силикатах идет, главным образом, за счет железа и никеля, кобальт и медь при этом накопляются относительно меньше. Это явление объясняется тем, что еще задолго до кристаллизации силикатных пород медь уходит в ликвационное отщепление сульфидов, а кобальт — в летучие возгоны. Кобальт вместе с мышьяком, сурьмой, серебром, серой, никелем и медью в значительной мере концентрируется в гидротермальной фазе, образуя вместе с ними богатые сульфидно-арсенитные руды. Содержание никеля в подобных рудах в несколько раз меньше содержания кобальта. Так, например, в кобальтово-серебряных рудах Онтарио (Канада) содержание никеля всегда в 1.5—2 раза меньше содержания кобальта, а в сульфидных рудах Модума (Норвегия) в 13 раз (Beischlag, 1910). Отмеченные выше факты говорят за то, что уже в высокотемпературных процессах никель и кобальт не являются последовательными геохимическими спутниками. Содержание и соотношение никеля к кобальту в изверженных горных породах и минералах иногда резко нарушается. Так, если содержание никеля и кобальта в ультраосновных породах равно соответственно 0.10 и 0.008%, а соотношение кобальта к никелю равно 1 : 20 (30) (Кларк, 1924), то в кислых породах содержание кобальта и никеля падает до 0.001%, при соотношении кобальта к никелю, равном 1 : 1 (2).

Еще более резкое нарушение соотношения кобальта к никелю наблюдается в биосфере. Здесь характерно относительно невысокие температуры и свободный кислород. В этих условиях изверженные горные породы, содержащие никель и кобальт, активно разрушаются под воздействием механических и химических процессов. Устойчивыми соединениями ряда металлов становятся их окислы или окисленные формы. Никель, например, при выветривании оливиновых пород и здесь вступает во взаимодействие с магнием, образуя иногда не до конца окисленные соединения — магний-никелевые силикаты типа гарниерита — $SiO_3(MgNi)\cdot 8H_2O$ или нацело окисленные — никелевые силикаты — конарит — $Si_3O_8Ni\cdot 2H_2O$ и др. Эти минералы широко распространены и образуют богатейшие никелевые месторождения на Урале (Уфалейское, Халиловское, Кемпирсайское), в Новой Каледонии, Катанге (Ю. Африка) и др. Магний-никелевые руды, как правило, бедны кобальтом. Здесь соотношение кобальта к никелю достигает 1 : 150 (700).

Подобного рода никелевые руды сопровождаются иногда железо-марганцевыми рудами, обогащенными кобальтом. Обычно они приурочиваются к окисленной охристой свите верхней части вторичных никелевых месторождений. Среди минералов здесь встречаются асболаны, псиломелан-вады, пиролюзиты, с самым различным содержанием кобальта, от десятых и сотых долей процента до нескольких процентов. В рудах, представленных подобного рода минералами, кобальт очень часто доминирует над никелем, превышая иногда содержание никеля в 2 раза. Таким образом, в условиях биосферы, кобальт в отличие от никеля, образуя более устойчивые окислы, становится геохимическим спутником марганца и, отчасти, железа.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

В условиях гипергенеза протекает извечный процесс обособления (концентрации) и рассеяния химических элементов. Действие этого процесса неразрывно связано с природными водами, через посредство которых в основном осуществляется миграция никеля и кобальта в биосфере. Поведение никеля и кобальта в природных растворах определяется: 1) концентрацией водородных ионов, при которой металлы образуют осадки, 2) окислительно-восстановительным потенциалом, 3) способностью металла давать в растворе устойчивые комплексы с различного рода органическими соединениями и 4) биогеохимической функцией металла. Никель и кобальт имеют почти равные pH осаждения гидроокисей из разбавленных растворов (6.7 и 6.8). Однако кобальт в отличие от никеля обладает способностью окисляться до трехвалентного состояния, давая чрезвычайно устойчивые окислы, а может быть, при соответствующих условиях, и устойчивые органические комплексы трехвалентного кобальта. Первая форма более устойчива в осадках, а вторая — в растворе.

II. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Полярографический метод определения никеля и кобальта

Почти до середины XIX столетия химикам с трудом удавалось различать никель и кобальт при их совместном нахождении. Выделяемый сероводородом в присутствии аммиака черный осадок двухвалентных соединений никеля и кобальта исследовался обычно путем сплавления с порошкообразной SiO_2, с фосфорными солями и т. д. Темносиний перл сплава свидетельствовал о присутствии кобальта. О наличии никеля обычно высказывались предположительно (Легрип, 1841; Форхгаммер, 1855).

Юстус Либих (1849) впервые обратил внимание на различное поведение никеля и кобальта в присутствии цианистого кали. Так, он обнаружил, что при нагревании цианистых соединений никеля и кобальта с KOH из раствора выделяется черная окись никеля, в то время как кобальт остается в растворе. Это явление получило свое объяснение значительно позже в связи с классическими работами А. Вернера (1893, 1907, 1911) по комплексным соединениям никеля и кобальта и их строении. Комплексные соединения кобальта, вследствие своей нерастворимости в воде или в органических кислотах [соль Фишера — $K_3Co(NO_2)_6$ или вследствие интенсивных окрасок в органических растворителях (реакция Фогеля (1879) $Co'' + 4CNS' \rightleftarrows [Co(CNS)_4]''$), использовали в современных методах отделения и определения кобальта.

В 1885 г. М. Ильинский и Г. Кнорре (1885) открыли другого типа комплексное соединение кобальта, так называемое внутрикомплексное соединение трехвалентного кобальта с альфа-нитрозо-бета-нафтолом. Если нагревать закисную соль кобальта $2NaC_{10}H_6NO_2 + CoCl_2 \rightarrow (C_{10}H_6NO_2)_2Co + 2NaCl$ с альфа-нитрозо-бета-нафтолом в 40% уксусной кислоте, образуется соответствующая окисная соль кобальта $2(C_{10}H_6NO_2)_2Co + 2C_{10}H_6NO_2Na + H_2O + O \rightarrow 2(C_{10}H_6NO_2)_3Co + 2NaOH$.

Соль окиси кобальта с альфа-нитрозо-бета-нафтолом обладает малой растворимостью, менее 1 : 1 000 000, и служит для отделения кобальта от никеля, цинка и других металлов, комплексы которых легко растворяются в органических и слабых минеральных кислотах.

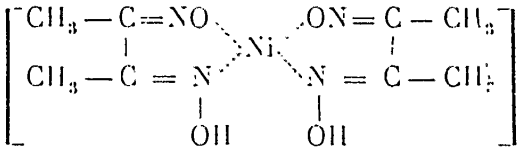
Внутрикомплексные соединения тяжелых металлов в последнее время начинают приобретать исключительное значение в аналитической химии вследствие их специфичности по отношению к отдельным металлам, малой растворимости, интенсивности окраски и т. п. Органические соединения, способные образовывать подобные соединения с тяжелыми металлами, чрезвычайно многочисленны и разнообразны.

Так, Л. А. Чугаев (1906) впервые выделил большой класс органических

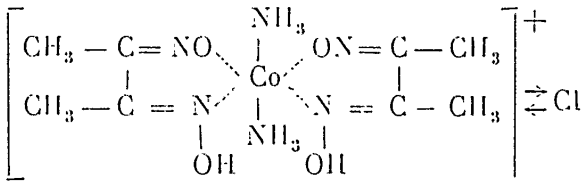
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

соединений, оксимов, в качестве специфических реагентов на никель (альфа-диметил-глиоксим и др.). Реакция никеля с подобными соединениями при известных условиях может быть совершенно специфической и позволяет отделять никель от кобальта, меди, железа, алюминия, хрома и др. Малая растворимость внутрикомплексных соединений никеля, например, с альфа-диметил-глиоксимом (1 : 1 000 000) объясняется полной внутренней их координационной насыщенностью:

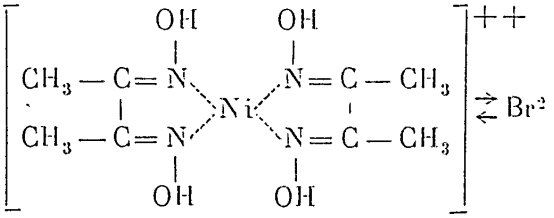


вследствие чего подобные соединения никеля в растворе не диссоциированы. Ионы кобальта не способны давать внутренне-координационно насыщенные посредством одного лишь оксима внутрикомплексные соединения, они присоединяют еще две нейтральные молекулы (NH_3 или H_2O) и, кроме того, один отрицательный ион (хлор или др.) по одной свободной положительной валентности кобальтового комплекса:



Таким образом, внутрикомплексные соединения кобальта с альфа-диметил-глиоксимом и др. диссоциированы и остаются в растворе. Это свойство кобальтового комплекса было использовано, с одной стороны, для разделения никеля и кобальта, с другой стороны, для колориметрического определения кобальта. Так, Краут (1906), прибавляя в раствор кобальтовой комплексной соли с альфа-диметил-глиоксимом сернистый аммоний, сернистый натр или, пропуская сероводород, получал устойчивые фиолетовые окраски, вполне пригодные для колориметрирования.

Современные микрометоды определения никеля основаны на реакции его с альфа-диметил-глиоксимом (альфа-дифенил-глиоксимом и др.). Так, например, Ф. Файгль (1924) установил, что в присутствии перекиси свинца никель-диметил-глиоксимовый комплекс не выпадает из раствора, но образует интенсивное оранжево-красное окрашивание. Подобным образом окрашенное никелевое соединение с диметил-глиоксимом получил А. Ролле (1926) с гипобромидом, Д. Малюга (1939) со спиртовым раствором иода и т. д. Во всех этих случаях производится окисление никель-диметил-глиоксима, что приводит к образованию положительных ионов никелевого комплекса. Это соединение, согласно Дюбскому и Брихту (1929), имеет следующее строение:



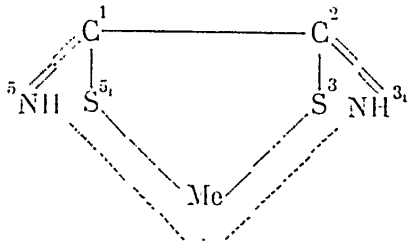
Интенсивная окраска и довольно большая устойчивость подобных растворимых никелевых комплексов явилась основой для многих современных микрометодов определения никеля.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Не меньшее значение имеют в аналитической химии еще и так называемые групповые органические осадители. Многие из них образуют внутрикомплексные соединения одновременно с рядом тяжелых металлов, что позволяет иногда отделить одну группу химических элементов от другой. Из таких групповых осадителей широко известны «купферон»-аммонийная соль нитрозо-фенилгидроксиламина ($C_6H_5 \cdot NO \cdot ONH_4$), дитизон (дифенилтиокарбазон), рубеановая или рубеано-водородная кислота — диамид-дитиощавелевой кислоты ($NH_2CS \cdot SCNH_2$) и др.

Разработанный нами метод химической подготовки к полярографическому определению никеля, кобальта, меди и других тяжелых металлов отличается большой чувствительностью и лишен отмеченных ранее недостатков. Для обогащения и разделения металлов по группам мы применили рубеановодородную кислоту. Внутрикомплексные соединения металлов с рубеановой кислотой имеют циклическое строение, структурные формулы которых представляют собой два соединенных вместе пятичленных кольца следующего строения:



Как и многие другие внутрикомплексные соединения, рубеанаты представляют собой чрезвычайно трудно растворимые соединения. Чувствительность реакции с рубеановодородной кислотой в водных растворах катионов по Н. Рей для кобальта 1 : 30 000 000, для никеля 1 : 7 000 000 и меди 1 : 30 000 000. Кроме того, мы установили, что чувствительность реакции значительно возрастает в слабо аммиачной среде в присутствии хлористого аммония. Этим реактивом медь высаживается количественно даже из слабо кислых растворов, никель же, кобальт, кадмий, цинк и др. только в присутствии аммиака.[1] (Рей, 1926, 1930; Вознесенский, 1938, 1939).

Применение этого ректива позволило нам нацело выделять медь, никель и кобальт, а также кадмий и цинк иногда из очень разбавленных растворов и одновременно освобождать их от других элементов. Обычно отделение меди, никеля и кобальта от железа, алюминия из аммиачных растворов не обеспечивает полного выделения их из выпадающих гидроокисей металлов. Мы попытались произвести отделение меди, никеля, кобальта, кадмия и цинка от железа, титана, марганца, алюминия и одновременно от щелочных и щелочноземельных металлов рубеановой кислотой в присутствии лимонной кислоты. В этом случае рубеанаты меди, никеля, кобальта, кадмия и цинка выпадают в осадок, а все остальные элементы остаются в растворе. Такое отделение может быть рекомендовано в качестве аналитического способа разделения отмеченных металлов в нужных случаях.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Zr	Sn	
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

[1] Рубеановая кислота является осадителем для довольного большого числа металлов, занимающих средние места больших периодов Менделеевской системы. На прилагаемой схеме эти элементы находятся в средине между пунктирными линиями.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Мы очень кратко изложили главные, наиболее важные методы определения никеля и кобальта. Интересующиеся более подробно всеми существующими методами определения никеля и кобальта могут обратиться к специальным работам К. Геллера (1932), Л. Стари (1934) и др.

Проверка лучших современных микрометодов определения никеля и кобальта показала, что ни один из них все же не отвечает тем требованиям, которые нами были предъявлены при постановке работы по изучению рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Например, очень чувствительный колориметрический метод определения никеля, разработанный нами для подобного же рода работ (1939) оказался уже недостаточно чувствительным для определения никеля в морской воде и т. д.

Мы остановились на полярографическом методе, который, как нам казалось, является при известных условиях наиболее точным количественным методом, позволяющим измерять крайне малые количества порядка 10^{-6} — 10^{-7} г металла в одном кубическом сантиметре раствора (Гейровский, 1937 и др.).

Полярографический метод позволяет одновременно снимать пять-шесть элементов на одной полярограмме. При работе с породами, почвами, природными водами и т. п. эти возможности становятся несколько хуже, что зависит от сложности состава исследуемого вещества, не позволяющего удовлетворительно использовать сравнительно небольшой промежуток разрешающего пространства полярографического спектра. Как известно, в пределах 0—2 вольт лежат потенциалы выделения почти всех без исключения тяжелых металлов, выделяющихся на ртутном капельном катоде. Вместе с тем, только те из этих элементов могут быть определены по полярограмме, потенциалы которых отличаются не менее, чем на 0.06 вольта и то при концентрации элементов в растворе, не превышающей 10^{-3} нормальной. Следовательно, при одновременном полярографическом определении нескольких элементов полное или частичное совпадение потенциалов некоторых из них является неизбежным. Это совпадение потенциалов не позволяет производить без предварительных химических операций анализа сложных природных тел, каковыми являются породы, организмы и т. п.

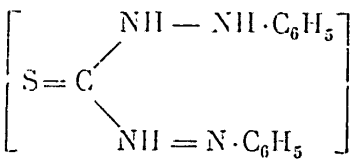
К. Сухий (1931) и Ж. Працлер (1931) попытались впервые разработать систематический полярографический метод определения тяжелых металлов, положив в основу отделение никеля, кобальта, цинка и марганца от железа, титана, алюминия, свинца аммиаком и последующее разделение этой второй большой группы металлов сероводородом и т. д. Метод, описанный указанными авторами, все же не устраняет ряда случаев совпадений потенциалов выделения некоторых элементов на полярографической кривой, например, совпадения потенциалов никеля — цинка — кобальта, железа — хрома и др. Дальнейшие работы Х. Хона (1937) по анализу латуни, Г. Тангейзера и Г. Маассена (1937) по определению меди, никеля и кобальта в сталях, Р. Крауса и И. Новака (1938) по определению кадмия в цинковой обманке и многие другие носили уже узко специальный характер. Этим авторам иногда удавалось устранять отмеченные выше недостатки полярографического метода. Тем не менее, появлялись другие помехи, как отсутствие резкости волны никеля и кобальта при одновременном их определении с цинком в виде цианистых и других комплексов, что не давало возможности определять малые количества этих металлов. Кроме того, во всех этих работах имелся еще один существенный недостаток, заключающийся в значительной потере никеля, кобальта и др. при аммиачном способе отделения полуторных окислов. Еще в 1933 г. Х. Харвуд и Л. Теобальд установили, что эти потери иногда могут быть довольно значительными. Между тем, это обстоятельство не всеми исследователями принималось во внимание.

В 1938 г. появились работы Р. Стоут, Ж. Леви и Л. Вильямса, К. Хеллера, Г. Кухля и Ф. Машека и А. А. Резникова по полярографическому определению меди, никеля, цинка и др. в некоторых более сложных телах, а именно, в природных водах и организмах. В подобных работах обычно приходится

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

иметь дело с крайне малыми количествами меди, никеля, цинка и др. при относительно большом количестве «мешающих» элементов. Для определения малых количеств этих элементов потребовалась химическая их подготовка, без которой полярографическое определение их становилось невозможным. Для этой цели была использована реакция тяжелых металлов с дитизоном (дифенил-тио-карбазон) (реакция Фишера):



и последующее экстрагирование дитизоновых комплексов металлов органическими растворителями — хлороформом, четыреххлористым углеродом и др. в кислых или щелочных условиях, чем удавалось, например, отделить цинк от никеля (не полностью) и т. п. Этот метод, хотя и позволяет определять очень малые количества металлов, но все же обладает целым рядом существенных недостатков (длительное извлечение органическими растворителями, недостаточная полнота извлечения и ряд других).

Вторым этапом в нашем методе является отделение кобальта от меди, никеля, кадмия и цинка. Это отделение является по существу решающим при полярографическом определении малых количеств кобальта в присутствии относительно больших количеств меди, никеля и цинка. С другой стороны, отделение кобальта позволяет снимать на одной полярографической кривой медь, никель, кадмий и цинк при самом разнообразном содержании их в материале.

Естественно, что для этой цели необходимо было возможно нацело отделить кобальт от меди, никеля, кадмия и, в особенности, что очень важно, от цинка. Мы воспользовались известной реакцией Ильинского и Кнорре с альфа-нитрозо-бета-нафтолом. Эта реакция при известных условиях является одной из самых чувствительных на кобальт, так как получающееся комплексное соединение кобальта с альфа-нитрозо-бета-нафтолом с трудом растворяется в крепких кислотах и совершенно нерастворимо в разбавленных. По данным Фогеля и Штерна (1921), эта реакция в 50 раз чувствительнее реакции Фишера с нитритом калия и почти в 10 раз чувствительнее реакции с сернистым аммонием. Чувствительность ее, оцениваемая 1 : 1 000 000, еще более возрастает, если осаждать кобальт в присутствии некоторого избытка альфа-нитрозо-бета-нафтола, который, окисляясь при нагревании, выпадает вместе со следами кобальтового комплекса.

Пользуясь этими осадителями для выделения и разделения меди, никеля, кадмия, цинка и кобальта, затем определяя их полярографически (что позволяет измерять с точностью $\pm 2\%$ менее 0.5 гамма металла в одном миллилитре раствора) нам удалось определить никель, кобальт, медь и др. в очень малых их концентрациях (в почвах, природных водах и др.).

2. Описание метода

Солянокислый раствор исследуемого вещества после отделения кремневой кислоты переносится в стакан емкостью от 300 до 500 мл и после прибавления 5 мл 10% лимонной кислоты нейтрализуется аммиаком до слабо щелочной реакции. К полученному слабощелочному раствору прибавляется 2 мл 0.5% спиртового раствора рубеановой кислоты и оставляется на ночь при обыкновенной температуре. Выпавший хлопьевидный осадок рубеанатов меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта отфильтровывается через плотный фильтр и осадок промывается 1% раствором хлористого аммония. Затем фильтр вместе с осадком переносится в маленькую кварцевую чашку, слегка подсушивается, разрушается несколькими каплями крепкой серной кислоты и, после удаления

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

избытка серной кислоты, прокаливается в электрическом муфеле при температуре от 500 до 550°. Образовавшийся зольный остаток растворяется в чашке несколькими каплями соляной кислоты, кислота почти нацело удаляется, прибавляется 2—3 миллилитра воды, раствор переносится в стаканчик объемом 50 мл, прибавляется 2 мл 80% уксусной кислоты и 0,5 мл 3% раствора альфа-нитрозо-бета-нафтола в 60% уксусной кислоте, и объем доводится водой до 5 мл. После этого стакан покрывается часовым стеклом и нагревается в течение часа на водяной бане при температуре 80°. После охлаждения в стакан прибавляется 1 мл 24% горячей соляной кислоты для растворения возможно выпавших соединений никеля, кадмия и цинка, и раствор фильтруется через беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывается 2 раза горячей 12% соляной кислотой, затем 20 мл горячей воды. В фильтрат нацело переходят медь, кадмий, никель и цинк, а на фильтре остается кобальт. Фильтрат выпаривается досуха, остаток смачивается несколькими каплями крепкой серной кислоты и прокаливается в кварцевой чашке. Фильтр с кобальтом прокаливается отдельно. Прокаленные остатки растворяются несколькими каплями соляной кислоты и подвергаются полярографическому измерению.

3. Полярографическое определение меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта

В качестве регулирующего раствора для полярографического определения меди, кадмия, цинка и кобальта мы избрали 0.02 нормальный хлористый аммоний и производили определение в слабо аммиачном растворе ($0{,}1n NH_4OH$). Потенциалы полуволн выделения при этом следующие: меди — 0.36, никеля — 0.90, кадмия — 0.65, цинка и кобальта — 1.20.[1] Для устранения максимумов на кривых в электролизируемый раствор прибавлялось на 10 мл 0.5 мл 0,1 нормального хлористого кальция и три капли 0.25% водного раствора агар-агара.

Перед полярографическим измерением необходимо иметь следующие реактивы:

Растворы: 1) 0.1 *n* хлористого аммония;
2) 0.1 *n* хлористого кальция;
3) 0.25% агар-агара;
4) 1 *n* аммиака.

Растворы хлористых соединений меди, кадмия, никеля, цинка и отдельно кобальта переносятся в измерительные цилиндры с притертыми пробками объемом по 10 мл. Прибавляется 2 мл 0.1 *n* хлористого аммония, 0.5 мл 0.1 *n* хлористого кальция, 1 мл аммиака и 3 капли 0.25% агар-агара. Объем строго доводится до 10 мл водой и тщательно перемешивается. Часть раствора переносится в небольшой электролизер, в который предварительно была прибавлена очищенная ртуть, прибавляется кристаллик сернистокислого натрия и через раствор пропускается в течение 5 мин. водород для удаления кислорода, находящегося над исследуемой жидкостью. После этого снимается полярограмма обычным порядком.[2] Полученные кривые сравниваются со стандартными, и на их основе производится точный количественный расчет содержания никеля и кобальта, а также попутно кадмия, цинка и меди во взятой пробе.

Для примера приводим полярограмму, снятую при анализе воды р. Акбуры и ниже — расчет содержания никеля (см. рис. 1).

Из полярограммы на рис. 1 видно, что высота волны никеля при чувствительности гальванометра $S = {}^1/_{10}$ равна 25 мм. Волна для 0.07210 мг стандартного раствора никеля в том же объеме при чувствительности $S = {}^1/_{10}$ равнялась 24 мм. Величина пробы воды 7.7 л. На основе этих данных путем

[1] В тексте приведены наблюдаемые потенциалы выделения металлов на полярографической кривой.

[2] Прибор Гейровского № 8.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

простого уравнения можно рассчитать процентное содержание никеля в воде:

$$\frac{0{,}07210 \cdot 10 \cdot 25 \cdot 10}{10 \cdot 24 \cdot 7 \cdot 700000} = 9.75 \cdot 10^{-7}\,\%\ \mathrm{Ni}.$$

Подобным же образом ниже расчет производился для всех других элементов.

4. Проверка метода

Проверка метода производилась как на чистых солях, так и на материале, для которого был разработан метод. Для проверки был взят сначала раствор, содержащий в среднем по 0.1 мг меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта в 1 л. К раствору была прибавлена рубеановодородная кислота в спиртовом растворе, хлористый аммоний (1 г на 100 мл) и несколько миллилитров 10% лимонной кислоты. После слабого подщелачивания аммиаком до изменения окраски от слабо коричневой до темной рубеанаты выпадали из раствора и через известный промежуток времени были отфильтрованы. В тех случаях, когда содержание металлов в растворе исключительно мало, необходимо дать раствору постоять до следующего дня и затем фильтровать. Фильтр сжигался до золы; раствор зольного остатка рубеанатов был снят полярографически. Перед этим была снята полярограмма раствора, содержащего такие же количества металлов, но без предварительного осаждения (см. рис. 2, полярограммы 1 и 2). Затем из раствора, содержащего такие же количества меди, кадмия, никеля, кобальта и цинка, кобальт был отделен с помощью альфа-нитрозо-бета-нафтола. После аналогичной обработки были получены полярографические кривые 3 и 4 (см. рис. 2). Чувствительность гальванометра $^1/_{10}$.

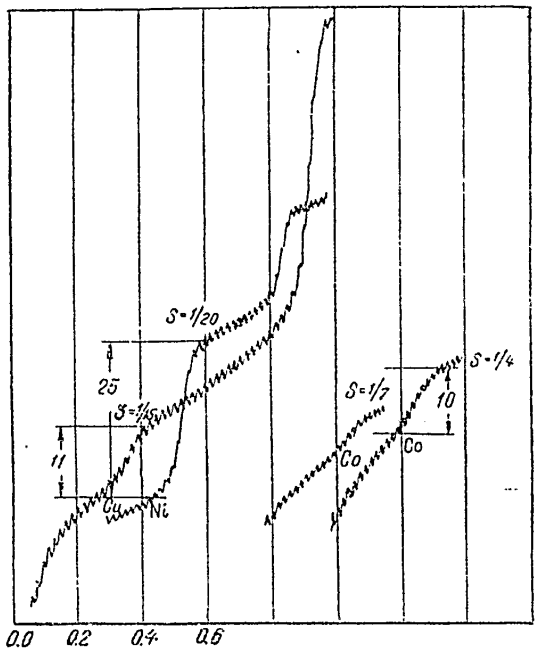


Рис. 1. Полярограмма, снятая при анализе воды р. Акбуры. Ум. 1. 3

На первой и второй полярограммах совершенно отчетливо видны волны меди, кадмия и никеля [1] и одна общая волна цинка вместе с кобальтом. Измерение высоты волны никеля на первой и второй кривой показывает чрезвычайно ничтожное их отличие. Так, высота волны первой кривой равна 20.5 мм, а высота волны второй кривой — 20.0 мм. Подобные же результаты наблюдаются в отношении остальных металлов. Следовательно, рубеановая кислота практически совершенно нацело осаждает медь, кадмий, никель, цинк и кобальт из очень разбавленных растворов. Третья полярограмма была снята после отделения кобальта. Здесь наряду с волной меди, кадмия и никеля видна совершенно отчетливо волна цинка. Наконец, на четвертой полярограмме снят один кобальт после его отделения от первых четырех металлов. Плавно поднимающаяся кривая [2] вплоть до волны кобальта говорит о том, что в растворе совершенно отсутствуют медь, кадмий, никель и цинк. Сумма высот волн цинка из третьей полярограммы и кобальта из четвертой полярограммы,

[1] Вследствие прибавления сернистокислого натрия потенциалы заметно сдвинуты в сторону их более положительных значений.

[2] Этот плавный подъем полярографической кривой происходит за счет нефарадических токов (самоиндукция катода), имеющих место в процессе полярографического электролиза.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

примерно, равна высоте их волн первой и второй полярограммы, полученных до выделения кобальта. Резкий подъем волны цинка в третьей полярограмме говорит о полном отделении кобальта, потенциал выделения которого несколько более положителен, что всегда приводит к размыву волны цинка при

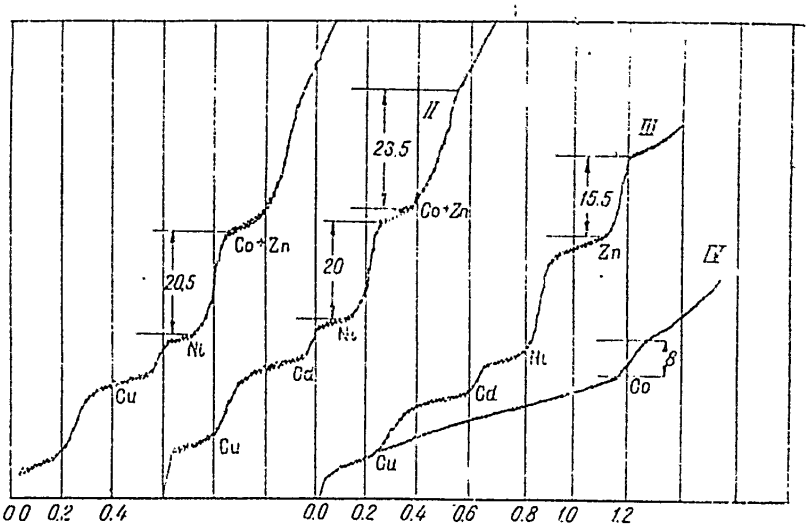


Рис. 2. Полярографические кривые, снятые к проверке метода. Ум. 1. 54

совместном его присутствии с кобальтом. Из этого опыта мы убеждаемся, что при выделении меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта рубеано-водородной кислотой и при последующем прокаливании остатков в муфеле мы практически не имеем потерь. С другой стороны, отделение кобальта альфа-нитрозо-бета-нафтолом способствует идеальному разделению кобальта и цинка и их полярографическому определению.

После многократной проверки на чистых реактивах очень важно было проверить точность метода на испытуемом материале. Для этой цели мы взяли один из самых трудных случаев, когда содержание этих элементов фактически находится за пределами определяемости лучшими современными методами, а именно — две пробы воды Москва-реки.

Таблица 1

Содержание Cu, Ni и Co в речной воде в %

Происхождение пробы	№ пробы	Величина пробы, мл	Найденное количество металлов (за вычетом добавки)			Расхождение между первой и второй пробами в %		
			Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
Москва-река у г. Звенигорода	1	7500	$2.235 \cdot 10^{-7}$	$1.201 \cdot 10^{-7}$	$8.107 \cdot 10^{-8}$	3.3	4.3	3.7
	2	7500	$2.160 \cdot 10^{-7}$	$1.252 \cdot 10^{-7}$	$8.125 \cdot 10^{-8}$			

Из табл. 1 видно, что несмотря на чрезвычайно ничтожное количество меди, никеля и кобальта в речной воде, их вполне возможно определить, пользуясь изложенным методом, притом в пределах допустимых ошибок.

Кроме этой проверки, данные полярографических определений были сравнены с колориметрическими. Так, количество никеля в р. Остре, найденное при помощи полярографического метода, оказалось немного выше количества никеля, полученного колориметрическим методом (в виде под-никель-диметил-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

глиоксима), а именно: в первом случае содержание никеля в воде было равно $1.9 \cdot 10^{-7}$% и во втором случае $1.8 \cdot 10^{-7}$%.

Для проверки зависимости между величиной диффузионного тока и концентрацией, мы произвели измерение высоты волны (соответственно величину

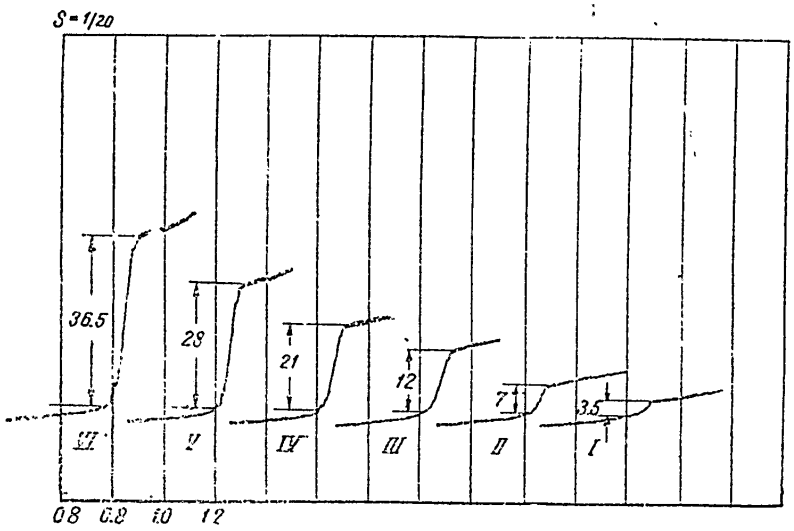


Рис. 3. Полярографические волны никеля, снятые для построения калибровочной кривой. Ум. 1. 54

Раствор $NiCl_2$: I—0,000030 *n*, II—0,000060 *n*, III—0,00012 *n*, IV—0,00018 *n*, V—0,00024 *n*, VI—0,00030 *n*. Чувствительность $\frac{1}{20}$

диффузионного тока) при различных концентрациях никеля, потенциал выделения которого находится в области понижения электрокапиллярной кривой. Полярограммы, приведенные на рис. 3, показывают высоты волны никеля, концентрация которого была взята в таких пределах, в каких он обычно встречался в наших растворах, т. е. от 0.00030 до 0.000030 *n*.

На основе измерения высот волн токов выделения была построена калибровочная кривая, показывающая зависимость высоты волны от концентрации никеля в растворе (рис. 4).

На рис. 4 можно видеть прямую зависимость между высотой волны и концентрацией никеля в растворе. Подобные кривые были в свое время нами получены также для меди, кадмия и пр.

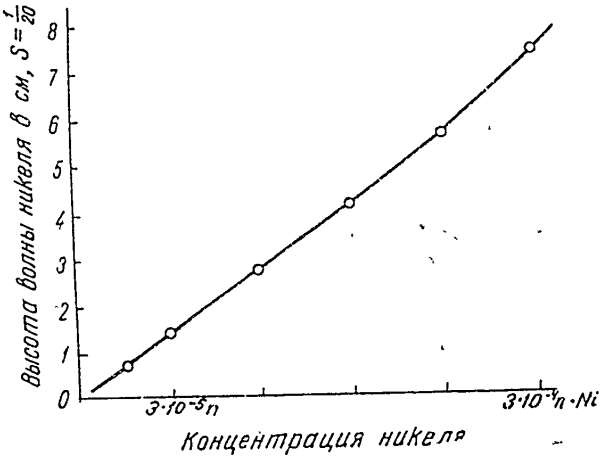


Рис. 4. Калибровочная кривая никеля

Таким образом, нам удалось разработать весьма точный и чувствительный метод полярографического определения малых количеств никеля и кобальта и, попутно, кадмия, цинка и меди в породах, почвах, природных водах, организмах и др., позволяющий определять эти элементы в пробе с содержанием до $1.0 \cdot 10^{-6}$% и ниже с точностью до 3% от их абсолютных значений. Кроме того, примененное нами отделение меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта рубеано-водородной кислотой в присутствии лимонной кислоты позволяет

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

расширить систематический анализ и полярографическое определение других металлов, а именно: сурьмы, висмута, свинца, индия, железа и др. в отмеченном выше весьма сложном природном материале (см. схему I).

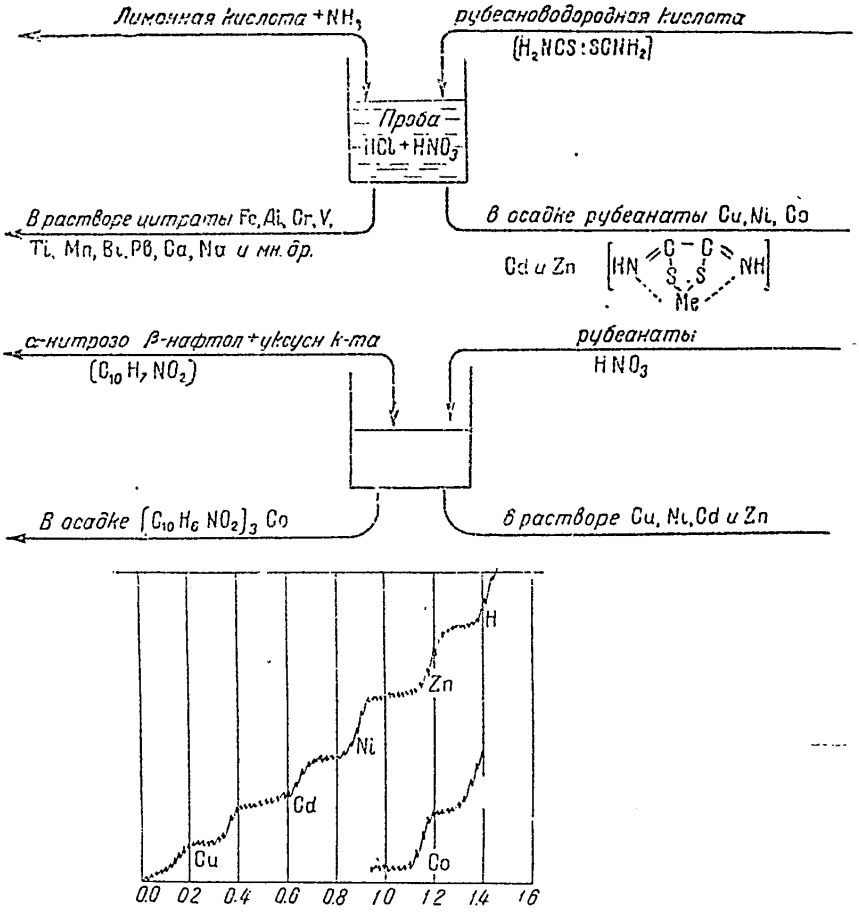


Схема I. Одновременное полярографическое определение малых количеств Cu, Ni, Co, Zn и Cd

III. ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЕДИ В ПОЧВАХ

1. Литературный обзор

В процессе длительного биогеохимического взаимодействия между почвами и подстилающими породами устанавливается своеобразное динамическое равновесие химического состава, характер которого во многом зависит от характера почвообразовательного процесса. Изучение поведения никеля, кобальта и других тяжелых металлов в этом процессе являлось основной задачей настоящей части исследования.

Если главная масса никеля, кобальта и меди входит в состав изверженных и других горных пород и остается иногда очень долго неподвижной, другая, менее значительная часть — почв, природных вод, организмов и т. п. находится в процессе непрерывной миграции (образования и разрушения минералов, образования и разрушения живого вещества и т. д.) в биосфере.

Многие минералы меди, никеля, кобальта — поверхностного происхождения. Они образовались в биосфере и в своем возникновении, несомненно, были связаны прямо или косвенно с жизнедеятельностью организмов в почвах,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

в природных поверхностных водах и т. п. Тем не менее, в почвах до настоящего времени не найдено минералов меди, никеля и кобальта, специфичных для почвенных условий, известных, например, для других металлов (Роде и Седлецкий, 1939). Еще работами Броньяра (1836), М. Гувенена (1874), Ж. Крока (1794) и других исследователей XIX столетия было установлено присутствие в почвах и подпочвах асболанов и других минералов тяжелых металлов. Многочисленные случаи нахождения железо-марганцевых, марганцевых и других образований, постоянно сопровождаемых железом, алюминием, медью, никелем, кобальтом и пр., в почвах северных областей СССР, описанных Гинзбургом Н. И. (1936) и Г. Туминым (1909), в румынских почвах — Делюга Е. (1914), в черноземах — В. И. Вернадским (1924) и многими другими, свидетельствуют о том, что в почвах могут происходить процессы, которые обычно привыкли видеть только в других областях земной коры, т. е. процессы минерало- и рудообразования. Ряд фактов, имеющихся в литературе и полученных нами экспериментальным путем, позволяет сделать заключение, что присутствие меди, никеля и кобальта и других элементов в отмеченных образованиях — не случайное явление (И. И. Гинзбург, 1936, и др.), но закономерно связанное с общим процессом миграции тяжелых металлов в биосфере. Мы попытались на основе содержания меди, никеля и кобальта в различных почвах и почвенных горизонтах, в марганцевых и других образованиях, в растениях и т. п. выяснить причины, которые приводят иногда к неравномерному их распределению в биосфере и, в частности, в почвах, и определить долю участия организмов в этом процессе.

Первые предположения о нахождении меди в растениях были высказаны еще в начале XVIII столетия У. Иерне (1753). В 1814—1819 гг. Джон (1819) установил, что медь из почвы поступает в растения при их росте. Этот вывод проверялся затем рядом ученых (Мейснер, Бухгольтц и др.) и сделался общепризнанным фактом. Работами Ланглуа (1827 и 1847, по данным Сарзо), М. Высокосова (1866) и др. было установлено, что медь является нормальной составной частью всех растений и животных. С тех пор присутствие меди в почвах не вызывало ни у кого сомнений, хотя прямых определений меди в почвах в то время еще не было.

Первые предположения о наличии никеля и кобальта в почвах возникли также в связи с нахождением этих металлов в золе растений. Так, например, Легрип М. (1841) нашел кобальт в душистом горошке (Lathyrus odoratus), А. Шевалье и Н. Коттеро (1849) отмечали нахождение никеля в некоторых растениях.

В 1855 г. И. Форхгаммеру впервые удалось обнаружить медь, никель и кобальт в некоторых лесных и болотистых почвах. На основе этих данных автор высказывает предположение, что медь, никель и кобальт широко распространены в почвах и растениях.

Далее М. Рейхенбах (1866) обнаружил следы кобальта и никеля в лесных горных почвах Австрии. Так как в том районе никогда не встречалось даже следов металлических руд, М. Рейхенбах предположил, что никель и кобальт в этих почвах метеоритного происхождения.

Позднее М. Гувенен (1874) установил присутствие меди, никеля и кобальта, а Крок (1894) — кобальта в разнообразных марганцевых образованиях в осадочных породах, слагающих подпочвы. В 1876 г. Г. Тиссандье установил присутствие никеля в космической пыли, поступающей непрерывно в почвы. Наконец, Краут (1906) обнаружил присутствие никеля и кобальта в вулканических почвах, в некоторых углях, торфе и т. д.

В конце XIX и в начале XX вв. уже существовало мнение о том, что медь, никель и кобальт широко распространены в почвах. В связи с этим стали производиться работы по изучению физиологического действия этих металлов на растения. Среди этих работ следует отметить работы Г. М. Ричардса (1897), А. Нистаммера (1930), В. Е. Бренчли (1938) и многих других. Из этих работ нельзя вынести твердого мнения о физиологическом действии никеля, кобальта и меди на растения, однако большинство авторов склоняется к тому, что в не-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

больших концентрациях эти элементы стимулируют рост растений, а в более значительных концентрациях становятся ядовитыми. Простейшие растения более устойчивы по отношению к большим концентрациям меди, никеля и кобальта.

После опубликования работы В. И. Вернадского, Н. Д. Борнеман и М. О. Бессмертной (1922), из которой стало известно, что никель и кобальт довольно широко распространены в низших и высших растениях, появились две работы Г. Бертрана и И. Мокраньяца (1922, 1925) по определению никеля и кобальта в почвах. В первой работе они указывают на нахождение 2.8 мг кобальта и 13.6 мг никеля в 1 кг плодородной почвы из Панчево близь Белграда. Во второй работе 1925 г. они описывают исследования уже ряда почв западной и юго-восточной Европы, в которых содержание кобальта колеблется от десятых миллиграмма до 11.7 мг и никеля — от 5 до 38.6 мг на 1 кг сухой почвы.

В том же году Мак-Арг произвел исследование особенно плодородных и важных в сельскохозяйственном отношении почв штата Кентукки (США), где он дает среднее содержание меди в почвах 7.2 мг, никеля 3.9 мг и кобальта 1.6 мг на 1 кг почвы. В этой работе автор высказывает предположение, что медь, никель и кобальт являются необходимыми составными элементами растений, играя роль катализаторов в процессах обмена у растений и животных.

В 1927 г. была опубликована работа Г. Шрекенталя по исследованию солянo-кислых вытяжек из почв, взятых близ Вены и Брикена (Австрия). Определялись никель и железо. Работа не представляет большого интереса, так как исследовались только вытяжки из почв и притом взятые без определенной системы. Шрекенталь обнаружил никеля от $7.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.7 \cdot 10^{-2}$% и железа от 0.78 до 9.13%. Автор утверждает, что содержание никеля в почвах пропорционально железу и тем выше, чем выше геологический возраст пород, к которым приурочены почвы. Известны работы Ж. С. Хоскинга (1936), В. О. Робинзона (1935), Е. Кидзона (1937), С. Прата и К. Комарека (1934), М. Мильбурна (1937), Петерсона (1937), П. Л. Гиббарда (1938), Н. А. Порфирьева и К. В. Троицкой (1937), А. П. Виноградова (1940) и др., посвященные определению меди, никеля и кобальта в почвах. Из этих работ отметим работу Кидзона по исследованию ново-зеландских почв на содержание кобальта, где автор указывает содержание кобальта от 0.3 до 380 мг на 1 кг почвы, и работу Н. А. Порфирьева и К. В. Троицкой по исследованию почв Татарской и Чувашской республик. В последней работе авторы пытались проследить миграцию никеля и железа по горизонтам почв. Содержание никеля в почвах, по их данным, изменяется от 21.3 до 139.8 мг на 1 кг почвы, т. е. от $2.1 \cdot 10^{-3}$ до $1.4 \cdot 10^{-2}$%. Заканчивая литературный обзор, необходимо отметить, что данные по содержанию меди, никеля и кобальта в почвах все же были крайне ограничены и требовали дальнейших исследований.

Процессы выветривания и минералообразования в почвах теснейшим образом связаны с многими геохимическими процессами, протекающими в подстилающих горных породах.

Эта связь осуществляется в первую очередь через посредство воды, газов и организмов. Характер этой связи будет зависеть от географического положения и геологического строения района, от степени влажности климата и др.

Свою задачу мы расчленили на ряд отдельных вопросов: 1. Изучение миграции меди, никеля и кобальта во всех основных почвенных зонах СССР и установление среднего содержания никеля, кобальта и меди в почвах. 2. Установление геохимических почвенных провинций, обогащенных или обедненных медью, никелем и кобальтом и выяснение причин, которые привели к подобным изменениям. 3. Связь почв с месторождениями, вынос металлов с поверхностными водами и т. д.

Для работы мы воспользовались материалами по широтному сбору почв, проведенному Биогеохимической лабораторией Академии Наук СССР в 1936 г. Почвы были взяты по горизонтам в типичных для каждой почвенной зоны

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

районах Советского Союза (согласно зональной почвенной карты академика Л. И. Прасолова) под руководством профессора Ростовского университета П. П. Новопокровского, сотрудников Воронежской Каменно-Степной сельскохозяйственной станции, научных сотрудников Тимирязевской сельскохозяйственной академии и др. При изучении миграции химических элементов в почвах необходимо производить взятие проб не через весь горизонт, а из середины каждого горизонта в виде небольшого сегмента в 5—6 см толщиной, точно отмечая глубины. Это позволяет взять самые характерные места горизонта и устранить всякую возможность примесей в пробу материала из других горизонтов. В работе Н. А. Порфирьева и К. В. Троицкой (1937) по определению никеля в почвах пробы были взяты по другому принципу, а именно — брался весь горизонт и, конечно, что вполне вероятно, к каждому горизонту применивались соседние. Например, известно, что верхний горизонт подзолистой почвы содержит железа и никеля больше чем почва горизонта, взятого непосредственно под ним. Вместе с тем, в упомянутой работе картина наблюдается совершенно обратная. В нашей работе 1936 г. (1939) было также установлено, что верхний горизонт A_1 подзолистой почвы содержит никеля больше, чем никележащий горизонт A_2, что также противоречит результатам, полученным указанными авторами. То же можно было бы сказать и в отношении других горизонтов. Для настоящей работы нами взяты почвы всех основных почвенных зон СССР, а именно: болотные подзолистые лесные, степные (черноземные, каштановые, сероземы полупустынь), солонцовые почвы, красноземы субтропиков и некоторые промежуточные почвы, по классификации К. Д. Глинки (1935). Для анализа брались средние пробы предварительно размолотых и высушенных почв. Проба подкислялась 5% серной кислотой[1], затем прокаливалась при температуре не выше 550°. Прокаленная почва в течение длительного времени растворялась в царской водке на песчаной бане до полного обесцвечивания песчано-глинистого остатка. В тех случаях, когда такого обесцвечивания не получалось и не было уверенности, что медь, никель и кобальт нацело перешли в раствор, или когда почва заключала в себе крупный кластический материал, — пробы сплавлялись с содой. После отделения SiO_2 дальнейший ход анализа производился точно так, как это было нами описано в методической части настоящей работы. Определение содержания металлов производилось полярографическим методом. Для иллюстрации приводим полярограммы № 73, 84, 85, полученные при анализе почв (рис. 5, 6, 7).

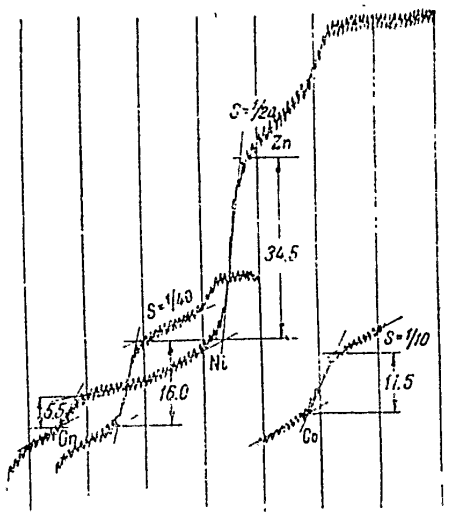


Рис. 5. Полярограмма 73. Приазовский чернозем. II отд. з-да им. Буденного, Ростовской обл. Ум. I. 43.

2. Миграция меди, никеля и кобальта в почвах тундровой зоны

Торфяно-болотистая почва тундровой зоны, исследованная нами, была взята у северной оконечности озера Большой Вудьявр (Хибины). Почва приурочена к речным наносам (мелкий щебень и галька). Из высших растений на ней довольно широко распространены Betula nana (карликовая береза), Vaccinium vitis (брусника) и др., из мхов — Polytrichum strictum (кукушкин лен) и из лишайников Cladonia rangiferina (олений мох). Этот тип почв с хими-

[1] Прибавление серной кислоты перед прокаливанием способствует разрушению карбонатов и галоидных соединений меди, никеля и кобальта и предохраняет тем самым от потерь при прокаливании.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ческой и минералогической стороны очень плохо изучен. Горизонт A_0 от 0—15 см представляет собой слабо разложившиеся растительные остатки, горизонт A_1 от 15 до 25 см состоит из черного мажущегося торфа, горизонт A/B от 25 до 50 см содержит большие количества гумуса «кирпичного» строения и окатанную гальку.

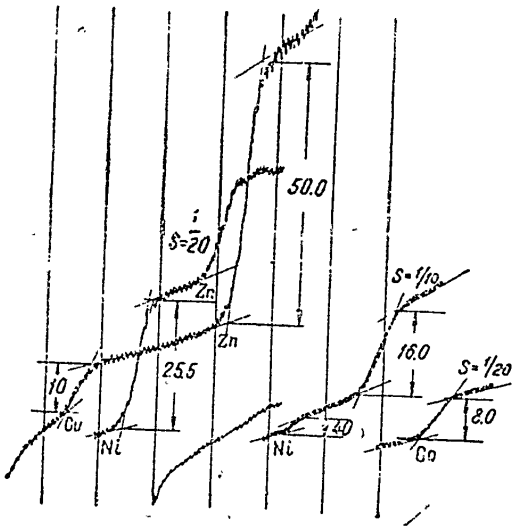


Рис. 6. Полярограмма 84. Лесная выщелоченная почва. Ясная Поляна, Тульской обл. Ум. I. 43

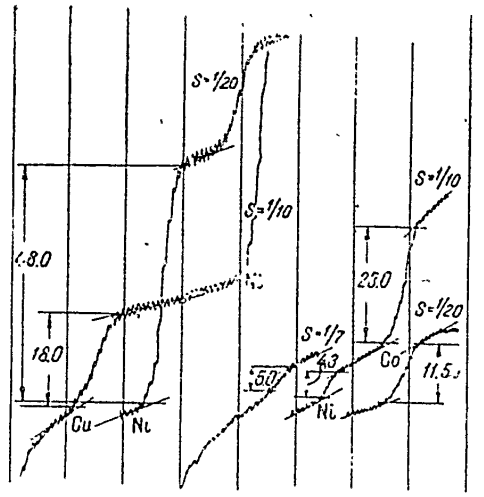


Рис. 7. Полярограмма 85. Лесная выщелоченная почва. Ясная поляна, Тульской обл. Ум. I. 43

Анализ проб этих трех горизонтов показал следующее содержание меди, никеля и кобальта, приведенное в табл. 2.

Таблица 2

Содержание Cu, Ni и Co в торфяно-болотистой почве[1]

Горизонт	Глубина, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A_0	0—15	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$
A_1	15—25	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
A/B	25—50	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$

Из табл. 2 видно, что содержания меди и никеля во всех горизонтах торфяно-болотистой тундровой почвы почти равны. Содержание кобальта соответственно в пять-шесть раз меньше. Горизонт A_0 наиболее обогащен медью, никелем и кобальтом, горизонт A_1 наиболее обеднен ими, а в горизонте A/B содержание их немного выше, чем в горизонте A_1. Такое распределение меди, никеля и кобальта по горизонтам свидетельствует, вероятно, о том, что в тундровой почве почти не наблюдается вымывания металлов из верхних горизонтов в нижележащие. Наоборот, наблюдается заметная их концентрация в верхнем горизонте A_0, состоящем из полуразложившихся растительных остатков.

Анализ некоторых растений с этих почв показал резкое преобладание в них меди над никелем и кобальтом.

Так например, *Vaccinium vitis* (брусника) содержит $1 \cdot 0 \cdot 10^{-2}$% меди; $1 \cdot 0 \cdot 10^{-3}$% никеля и $2 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$% кобальта на золу. Соотношение меди с никелем здесь иное, чем в верхнем горизонте почвы. Повидимому, в других растениях,

[1] В табл. 2 и последующих приведены средние величины из двух, иногда трех наблюдений.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

преобладающих на этой почве, а именно, в мхах и лишайниках содержание никеля более высокое, чем меди.

Миграция меди, никеля и кобальта в торфяно-болотистых тундровых почвах чрезвычайно ограничена. Тундровая растительность сохраняет тот небольшой запас химических элементов, которым она располагает от поверхности до близко лежащих почвенных льдов. Тундровая растительность захватывает их из почвенных растворов, не давая им стекать в реки и озера.

3. Миграция меди, никеля и кобальта в почвах подзолистой (лесной) зоны

Процесс подзолообразования чрезвычайно широко распространен на земной поверхности. У нас в СССР подзолистые почвы являются господствующими во всех северных областях, охватывая собой зоны больших и малых лесов и др. Эти почвы к югу постепенно сменяются вторичными переходными разностями подзолистой почвы к черноземе с характерным «ореховым» горизонтом (леса Тульской и других областей). Характерной особенностью подзолистых почв является интенсивное выветривание минералов и вынос продуктов выветривания в нижележащие горизонты или же снос их в реки и т. п. Химическая денудация в некоторых северных областях, например, в Скандинавии, по наблюдениям К. В. Эриксона (1929), достигает огромных размеров. В самом деле, подзолистые почвы, приуроченные к таким областям, вследствие сильного выноса отличаются крайне малым содержанием солей. Иногда в этих почвах наблюдается накопление отдельных химических элементов (в случае образования так называемых ортштейнов и ортзанов). Тогда на границе замкнутых капиллярных вод (грунтовые воды), где инфильтрация метеорных вод встречает препятствия со стороны неподвижных грунтовых вод, постепенно скопляются растворенные и коллоидальные продукты, поступающие из верхних горизонтов. Здесь под влиянием длительного воздействия кислорода и при активном участии микроорганизмов (Виноградский, Сибирцев, Ремизов и Разумова и др.) окислы железа, алюминия, марганца и, отчасти кремния, отлагаются в виде трудно растворимых окисей и гидроокисей. Живые организмы препятствуют, таким образом, выносу этих ценных для жизни химических элементов. Одновременно, наряду с кремнием, скопляется иногда ряд вторичных силикатов железа и алюминия, каолинит ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$), монтмориллонит [(Mg, Ca) $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$] и др. (Х. Байерс, Л. Александер и Р. Холмс, 1935).

В результате всех этих процессов создается своеобразный профиль подзолистых почв с отличительным механическим и химическим составом его отдельных горизонтов (см. табл. 3).

Таблица 3

Валовой состав сильно оподзоленной суглинистой почвы (в %)
(по Косовичу)

Горизонты	Глубина залегания, см	Гумус	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
A_1	2—12	3.64	77.37	1.180	7.92	2.76	0.124	1.60	0.92	2.07	1.70
A_2	20—30	0.37	80.11	0.095	8.87	2.99	0.065	1.38	0.94	2.12	2.12
B_1	45—60	0.10	74.21	0.151	11.67	4.69	0.059	1.34	1.41	2.26	1.71
B_2	95—100	0.22	72.99	0.111	10.45	4.97	0.029	1.30	1.79	2.26	1.86
C	125—130	0.29	69.23	0.096	10.75	4.82	0.026	3.27	2.51	3.10	1.75

Подобных профилей подзолистых почв можно было бы привести очень много. Мы остановились на этом потому, что он, как нам кажется, напоминает профиль взятой нами подзолистой почвы при исследовании миграции меди, никеля и кобальта и притом, как наиболее полный. Из характерных особенностей для подзолообразовательного процесса следует указать в этой таблице

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

на совершенно отчетливый вынос железа, алюминия и щелочей из верхних горизонтов почвы в нижние, в горизонт B_2, отличающийся повышенным содержанием гидроокисей железа и алюминия, и горизонт С, отличающийся повышенным содержанием щелочей. Литературных данных по содержанию меди, никеля и кобальта в подзолистых почвах почти совершенно нет, за исключением одной работы Н. А. Порфирьева и К. В. Троицкой по определению железа и никеля в подзолистых почвах Татарской АССР. Авторы отмечают, что содержание никеля по горизонтам различное и параллельное распределению

Таблица 4

Распределение Ni по горизонтам оподзоленной суглинистой лесной почвы, взятой близ г. Пушкино, Московской обл. (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Колич. Ni в сух. почве
A_1	0—2	$1.2 \cdot 10^{-3}$
$A_1 + A_2$	0—5	$8.3 \cdot 10^{-4}$
B_1	20—25	$1.0 \cdot 10^{-3}$
B_2	45—50	$1.2 \cdot 10^{-3}$
С	70—75	$6.8 \cdot 10^{-4}$
Порода	2.93—3.00	$3.5 \cdot 10^{-4}$

железа. Вследствие того, что образцы иногда брались через всю мощность горизонтов почв, исследовались только солянокислые вытяжки, данные не дают ясного представления о распределении никеля по профилю подзолистых почв. В работе, выполненной автором в 1936 г., были получены следующие данные по распределению никеля по профилю оподзоленной суглинистой лесной почвы, взятой близ г. Пушкино, Московской обл. (табл. 4).

Из табл. 4 видно отчетливое распределение никеля по профилю подзолистой лесной почвы. Так, более высокое содержание никеля в горизонте A_1 несколько снижается в горизонтах A_1+A_2 и B_1, в ортштейновом горизонте B_2 оно равно содержанию никеля в гор. A_1, а в последующих нижележащих горизонтах содержание никеля резко падает.

В настоящей нашей работе было исследовано распределение никеля, меди и кобальта по вертикальному профилю подзолистой суглинистой почвы лесной дачи Тимирязевской сельскохозяйственной академии. Эта почва по своему характеру является типичным подзолом, с хорошо развитым горизонтом A_1 и с явно выраженными горизонтами A_2 и B_2. Полученные данные по распределению меди, никеля и кобальта по горизонтам этой почвы мы приводим в табл. 5.

Таблица 5

Распределение Cu, Ni и Co по горизонтам оподзоленной суглинистой лесной почвы. (Тимирязевская с.-х. Академия) (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Количество найденных металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A_1	0—18	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
A_2	18—34	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-4}$
B_1	34—60	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$
B_2	60—110	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$

Характерной особенностью в распределении меди, никеля и кобальта по горизонтам взятого нами подзолистого профиля является очень малое

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

содержание меди по сравнению с содержанием никеля и кобальта во всех горизонтах почвы и особенно резкое превышение содержания никеля над содержанием меди и кобальта в ортштейновом горизонте B_2. Сравнивая данные распределения меди, никеля и кобальта по горизонтам (табл. 3, 4 и 5), мы приходим к заключению, что распределение никеля по горизонтам соответствует такому же распределению железа. Распределение кобальта по своему характеру мало отличается от распределения никеля. Однако анализ глубокого подпочвенного слоя (гл. 3 м) рыхлой песчанистой породы (моренный

Таблица 6

Содержание Cu, Ni и Co в серой лесной почве Тульской обл. (Ясная поляна) (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A_1	0—5	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$
A_2	20—25	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$
B_1	40—45	$9.4 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$
B_2	75—80	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
C	100—105	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$

песок) другого почвенного профиля показал резкое увеличение содержания меди и относительную концентрацию кобальта по сравнению с содержанием никеля. Так было обнаружено $1.7 \cdot 10^{-3}$% меди, $3.5 \cdot 10^{-4}$% никеля и $6.4 \cdot 10^{-4}$% кобальта.

Таким образом, отмечается тенденция кобальта и меди мигрировать с просачивающимися сверху вниз метеорными водами в никележащие рыхлые породы (пески), а никеля — задерживаться в горизонте A_1 и в ортштейновом горизонте B_2 вместе с железом.

Черные, богатые марганцем ортштейны, однако, как это нам удалось установить, концентрируют кобальт в относительно большей степени, чем никель и медь. Господствующий в подзолистых почвах pH — 4.5—5.5, казалось бы, должен благоприятствовать выделению из растворов меди, выпадающей при pH 5.3. Однако, как это видно из табл. 5, содержание меди почти равномерно падает вниз по профилю подзолистой почвы, а на глубине 3 м концентрация ее заметно возрастает. С другой стороны, более высокие pH осаждения железа, никеля и марганца, соответственно равные 5.5, 6.7 и 8.5, не мешают им, однако, иногда концентрироваться при этих условиях в горизонте B_2.

Анализ серой, лесной почвы (переходные почвы от подзолов к черноземам), взятой в одном километре от совхоза им. Дзержинского (Ясная Поляна, Тульской области), показал, как это видно из табл. 6, принципиально такое же распределение меди, никеля и кобальта по горизонтам, как и в подзолистых почвах.

Данные табл. 6 показывают заметное повышение содержания меди в выщелоченных, серых, лесных почвах при некотором снижении содержания кобальта. Отношение никеля и меди по всем горизонтам сохраняется, примерно, как 2:1 и к кобальту как 3:1. Этот профиль, в общем повторяя ранее приведенный профиль подзолистой почвы (табл. 5), все же говорит о более равномерном выносе меди, никеля и кобальта в нижние зоны почвы и подпочвы.

4. Миграция меди, никеля и кобальта в почвах степного типа—в черноземах, в каштановых почвах и сероземах полупустынь

Черноземные почвы. Среди почв степного типа наибольшего внимания заслуживают черноземные почвы, простирающиеся на многие сотни километров в южной и средней части Советского Союза. Характерной их особенностью является значительное содержание гумуса, которое может иногда

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

достигать 10 и более процентов. В зависимости от мощности гумусового слоя и содержания гумуса в почве различают несколько видов черноземов — мощные, «обыкновенные» и т. д. Второй, после гумуса, особенностью черноземных почв, согласно Глинке, является отсутствие в этих почвах иллювиального горизонта, вследствие чего количество глинозема и окиси железа во всех горизонтах остается постоянным. Гумус в этих почвах насыщен кальцием и мало диспергирован. Вследствие значительного содержания карбонатов кальция,

Таблица 7

Содержание Cu, Ni и Co в глинистом (обыкновенном) черноземе [1] (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A_1	0—5	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$
A_2	24—32	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$
B	80—88	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$
C	128—144	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$

Таблица 8

Содержание Cu, Ni и Co в глинистом (приазовском) черноземе [2] (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A_1	0—5	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
A_2	40—45	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
B	90—95	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
C	130—135	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$

почвы имеют щелочную реакцию почти во всех горизонтах (исключая горизонт A_1).

Перечисленные особенности черноземных почв являются характерными для всех почв степного типа почвообразования. Отличие некоторых из них, например, каштановых и др., состоит лишь в бедности последних гумусом и в некоторых других особенностях. Для характеристики распределения меди, никеля и кобальта в черноземных почвах мы взяли два профиля —один в зоне распространения так называемых «обыкновенных» черноземов (Воронежская область) и другой—«приазовских» черноземов (Ростовская область). Результаты анализов мы приводим в табл. 7 и 8.

На основе приведенной характеристики степных черноземных почв можно было ожидать некоторого равномерного распределения меди, никеля и кобальта по горизонтальному профилю. Однако из табл. 7 и 8 мы замечаем довольно четкое различие в их содержании по горизонтам. Так, наибольшее содержание никеля и кобальта отмечается в богатом гумусом гор. A_1 и карбонатами кальция — горизонтах B и C, а меди в горизонте B (табл. 7). Содержание их в горизонте A_2 значительно ниже.

[1] Целинный степной заповедник с 1832 г. Каменно-Степной и Воронежской сельскохозяйственных станций.

[2] Целинная ковыльная степь. Конный завод им. Буденного, в 3 км на юго-запад от 2-го отделения завода (Ростовская обл.).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

В «приазовском» черноземе наибольшее содержание меди, никеля и кобальта имеет место в горизонте A_1, далее отмечается резкое снижение содержания в горизонте A_2, а затем новое повышение в карбонатном горизонте B. Наблюдается, таким образом, совершенно отчетливая миграция меди, никеля и кобальта по горизонтальному профилю черноземных почв. Подвижными соединениями меди, никеля и кобальта в этом процессе являются гуматы и, отчасти, карбонаты, менее подвижными соединениями являются гидроокиси, органические остатки, содержащие металлы, и т. д. Судя по характеру почвообра-

Таблица 9

Содержание Cu, Ni и Co в каштановой почве[1] (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A_1	0—5	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
A_2	30—35	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$
B	60—65	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
C	110—115	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$

Таблица 10

Содержание Cu, Ni и Co в сероземе полупустыни[2] (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A	0—5	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
B	65—70	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$
C	160—170	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-4}$

зования, подобного распределения меди, никеля и кобальта по горизонтам можно ожидать и в других степных почвах. Для того чтобы увериться в подобном предположении, приводим анализы двух других почв — каштановой и сероземной (табл. 9)

Анализируя данные табл. 9 и 10, мы видим, что распределение меди, никеля и кобальта по горизонтальному профилю каштановых почв напоминает распределение их в черноземных почвах. При этом отмечаются лишь некоторые изменения в соотношениях никеля к кобальту и меди. Распределение меди, никеля и кобальта в сероземных почвах характеризуется резким понижением содержания их в горизонте A. Это снижение мы объясняем тем, что, наряду с некоторым выносом металлов из верхних горизонтов в нижние (что можно усмотреть из табл. 10), в условиях полупустынь имеет место и сильное выдувание наиболее легких глинистых частиц, обычно обогащенных этими металлами. В пользу этого положения говорит образование в условиях полупустынь песчанистого горизонта A_0, весьма бедного тяжелыми металлами.

---

[1] Проба взята в 2.5 км на восток от хутора Гурсева (ст. Семичная, Ростовская обл.).

[2] Пробы взяты в 8 км к югу от овцеводческого совхоза Бакресс (Орджоникидзевский край).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

5. Миграция меди, никеля и кобальта в солонцовых почвах

Отличительной чертой солонцовых почв является исключительная их насыщенность солями. Вследствие подобного насыщения гумусовые вещества верхнего горизонта А мигрируют вниз и на глубине 10—15 см образуют второй гумусовый горизонт В бурого цвета. При этом полуторные окислы заметно мигрируют в горизонт В, а соли кальция — в горизонт С. Анализ столбчатого солонца, взятого в 1 км к северу от хутора Гуреева (ст. Семячная, Ростовская обл.) в засоленной долине, показал следующее распределение меди, никеля и кобальта по горизонтам (табл. 11).

Таблица 11

Содержание Cu, Ni и Co в столбчатом солонце (ст. Семячная, Ростовской обл.) (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A	0—5	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-4}$
B	10—15	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
C	45—50	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

Из табл. 11 видно, что содержание меди, никеля и кобальта в горизонте А ниже, чем в горизонте В и С, чем этот профиль солонцовой почвы напоминает вертикальный профиль сероземной почвы полупустынь. Содержание меди в горизонте С достигает наибольшего значения, а никель и кобальт равномерно распределяются в горизонтах В и С.

6. Миграция меди, никеля и кобальта в красноземах субтропиков

Исследованные нами красноземы относятся к советским субтропикам, отличающимся сырым и мягким климатом. Характерной особенностью этих почв является бедность их гумусом при одновременном значительном накоплении во всех горизонтах гидратов окиси железа и алюминия. Кремний же при этом заметно выносится из верхних горизонтов. Интересно было проследить миграцию меди, никеля и кобальта в подобных почвах (см. табл. 12).

Таблица 12

Содержание Cu, Ni и Co в красноземе из Батумского ботанического сада (в %)

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	Найдено металлов в сухой почве		
		Cu	Ni	Co
A	0—10	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
B	40—50	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
C	90—100	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Из табл. 12 видно, что миграция меди, никеля и кобальта в красноземах напоминает собою миграцию их в сероземах полупустынь, т. е. содержание их последовательно увеличивается сверху вниз по вертикальному профилю. Распределение меди, никеля и кобальта в латеритном профиле находится в обратной зависимости по отношению к содержанию гумуса. В то

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

время, как вынос меди, никеля и кобальта из верхних горизонтов сероземных почв сопровождается вторичным их накоплением в карбонатных горизонтах B и C, обладающих щелочной реакцией, в красноземах этот процесс происходит при значительно более низком pH, не превышающем значения 6. Следовательно, процесс окисления и накопления полуторных окислов в красноземах Кавказа происходит при относительно неблагоприятных физико-химических условиях, напоминая собою процесс окисления и накопления железа, марганца и алюминия в подзолистых почвах (в ортштейновом горизонте).

Относительно высокое содержание меди во всех горизонтах красноземного почвенного профиля, связанное со значительным содержанием ее в лабрадоро-авгитовых порфиритах, из которых образовались батумские красноземы, послужило причиной накопления относительно больших количеств меди в растениях, растущих на этих почвах. Так, анализ золы листьев чайного дерева (*Camellia Japonica* L.) из Батумского ботанического сада показал содержание в золе $6.8 \cdot 10^{-3}\%$ меди.

Содержание никеля и кобальта, при этом значительно меньшее, соответственно равно $2.7 \cdot 10^{-3}$ и $1.0 \cdot 10^{-3}\%$ на абсолютно сухой вес золы.

7. Миграция меди, никеля и кобальта в почвах, связанных с ареалами рассеяния никелевых и других месторождений

За время моих поездок на Средний и Южный Урал в 1934, 1935 и 1936 гг. удалось собрать коллекцию уральских почв. Эти почвы по характеру почвообразования относятся к лесным, болотным, подзолистым и степным почвам. Нас интересовал вопрос о содержании в этих почвах никеля и кобальта, так как большинство из них было взято над месторождениями никеля или над месторождениями железа со значительным содержанием никеля. Так, бурый железняк Второго Поскотинского железного рудника (Алапаевский район), взятый с глубины в 16 м, содержал во взятой нами пробе 0.06% никеля, а оолитовая руда Ивановского рудника (Зыряновский участок Алапаевского района), взятая с глубины 1 м, — 0.1% никеля. Пытаясь выяснить вопросы взаимодействия почв с никележащими породами и рудами, а также значение растительности в этом процессе, мы произвели целый ряд определений меди, никеля и кобальта в почвах и растениях с этих месторождений. Для сравнения в табл. 13 и 15 приводятся также данные по содержанию меди, никеля и кобальта в почвах и растениях других областей, не связанных с месторождениями никеля и железа.

Данные табл. 13 показывают более значительное содержание меди, кобальта и, в особенности, никеля в некоторых почвах Урала по сравнению с их содержанием в обычных почвах Европейской равнинной части СССР. Содержание в них никеля достигает нескольких десятых долей процента, т. е. выше среднего содержания никеля в почвах в сотни раз. Для меди и кобальта это отклонение от средней величины произошло в десятки раз. Из табл. 13 также следует, что содержание меди, никеля и кобальта в уральских почвах подвержено весьма сильным колебаниям. Отмечается также, что содержание никеля в дерново-болотной почве[1] выше, чем в подзолистой почве, взятой с Тюленевского никелевого месторождения (Уфалеевский район). Такое неравномерное распределение никеля и других металлов в почвах Урала, взятых над месторождениями никеля, объясняется принадлежностью их к различным типам почвообразования. Так, почвы, приуроченные к никелевым месторождениям Южного Урала, являются бурыми степными почвами, бедными гумусом, а почвы Среднего Урала являются подзолистыми или болотными. Следовательно, в то время, когда в почвах степных областей происходит накопление меди, никеля и кобальта в горизонте A, у подзолистых почв, наоборот, происходит усиленный вынос металлов из верхних горизонтов. В засушливых

[1] Подобные оолитовые лесные почвы очень широко распространены на Среднем Урале и образовались непосредственно на бурых болотовых железняках.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 13

Содержание Cu, Ni и Co в почвах районов месторождений никеля

Почва и ее происхождение	Горизонт	Найдено металлов в сухой почве в %			Отношение	Относительная концентрация[1]		
		Cu	Ni	Co	Co : Ni : Cu	Co	Ni	Cu
Лесная, суглинистая, подзолистая почва. II Поскотинский железный рудник (Алапаевский район)	A_0 0—2	—	$1.0 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—
	A_1 0—5	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1 : 3.5 : 3	0	2	0
Дерново-болотистая почва, Ивановский рудник (Зыряновский участок Алапаевского района)	A_1 0—5	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	1 : 13 : 1.6	8	25	6
Лесная, глинистая, подзолистая почва. У Тюленевского никелевого рудника (Уфалейский район)	A_1 0—5	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1 : 10 : 1.5	0	3	0
Бурая, степная почва с серпентинитов. Аккермановское никелевое месторождение (Халиловский район)	A_1 0—5	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	1 : 34 : 1	18	155	10
Бурая, степная почва с пестроцветных глин. Батамшинское никелевое месторождение (Кемпирсайская группа)	A_1 0—5	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	1 : 6.5 : 0.8	8	15	4
Краснобурая, глинистая степная почва с охристых миоценовых глин. Шелектинское никелевое месторождение (Кемпирсайская группа)	A_1 0—5	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$	1 : 10 : 0.3	36	80	6
Глинистый обыкновенный чернозем. Воронежская Каменно-Степная сельскохозяйственная станция (Заповедник)	A_1 0—5	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	1 : 5 : 2.5	0	0	0

[1] Концентрация по отношению к почвенному кларку, равному: меди $2{,}0 \cdot 10^{-3}$, никеля $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ и кобальта $1.0 \cdot 10^{-3}$ % (см. стр. 101).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

степях, каковыми являются южно-уральские степи, концентрация тяжелых металлов в верхнем горизонте особенно резко проявляется в силу, вероятно, большого капиллярного поднятия грунтовых вод, поступающих из зоны залегания железных и никелевых руд. Определение меди, никеля и кобальта по вертикальным профилям подобных степных почв показало действительно резкую концентрацию металлов в верхнем горизонте A_1 и обеднение ими в нижележащих горизонтах (табл. 14).

Из табл. 14 мы можем констатировать значительное накопление тяжелых металлов в самом верхнем горизонте степных почв, взятых над месторождениями никеля на Южном Урале. Это явление не было отмечено работавшими там геологами и почва для них осталась terra incognita. Почвы ими или вовсе не исследовались или исследовались неправильно, например, для анализа брались средние пробы через весь почвенный слой («пометровые пробы»), что нивеллировало неодинаковое содержание металлов по горизонтам. Нам удалось установить, что содержание никеля и кобальта в самом верхнем горизонте почв с Шелектинского и Аккермановского месторождений в 4—5 раз выше содержания их в нижележащих горизонтах на глубине от 0.5 до 1 м. Это явление позволяет, как нам кажется, констатировать наличие ареалов рассеяния Ni — Co месторождений на Южном Урале путем анализа почв, не производя сложного бурения при предварительной разведке на Ni — Co месторождения.

Подзолистые почвы, как это видно из табл. 13, не обладают в достаточной степени такой способностью концентрировать металлы в верхнем горизонте и, следовательно, не могут являться поисковым признаком в условиях Среднего Урала. Но исследование золы лесной растительной подстилки из этого района (Средний Урал) над никелевыми и железными месторождениями показало резкое повышение содержания никеля по сравнению с содержанием его в горизонте A_1. Это говорит за то, что лесная растительность, обладая длинной корневой системой, способна извлекать никель и другие тяжелые металлы из подпочв, куда притекают иногда с больших глубин грунтовые воды, и концентрировать эти металлы в листьях, а затем в лесной почвенной подстилке после отмирания листьев.

Таблица 14

Содержание Cu, Ni и Co в разных горизонтах почв районов месторождений никеля

Почва и ее происхождение	Горизонт и глубина горизонта, см	Найдено металлов в сухой почве (%)			Отношение	Относительная концентрация[1]		
		Cu	Ni	Co	Co : Ni : Cu	Co	Ni	Cu
Краснобурая, глинистая, степная почва с охристых миоценовых глин. Шелектинское никелевое месторождение (Кемпирсайская группа).	Гор A_1 0—5	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$	1 : 9 : 0.3	36	80	6
	» A_2 45—50	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1 : 9 : 0.7	15	33	5
	» B_1 100—105	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$	1 : 8 : 0.8	8	17	3
Бурая степная почва на серпентинитах. Аккермановское никелевое месторождение (Халиловский район).	Гор. A_1 0—5	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	1 : 30 : 1	18	155	10
	» A_2 25—30	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$8.4 \cdot 10^{-3}$	1 : 24 : 1.3	8	50	5
	» B_1 45—50	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$	1 : 20 : 1.3	8	40	5

[1] Концентрация по отношению к почвенному кларку, равному: меди 2,0 10^{-3}, никеля $4.0 \cdot 10^{-3}$ и кобальта $1.0 \cdot 10^{-3}$ % (см. стр. 101).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 15

Содержание Cu, Ni и Co в растениях с разных почв

Название растений	Происхождение	Количество найденных металлов в золе (%)			Отношение	Относительная концентрация		
		Cu	Ni	Co	Co : Ni : Cu	Co	Ni	Cu
Сем. *Compositeae*, *Artemisia maritima* L. (полынь морская)	С черноземной почвы на серпентинитах Аккермановского никелевого месторождения (Халиловский район)	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	1 : 50 : 1	60	100	5
Сем. *Gramineae* (ковыль) *Stipa capillata* L.	Там же	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	1 : 23 : 1	127	725	23
Сем. *Compositeae*, *Artemisia maritima* L. (полынь морская)	Со степной черноземной почвы на охристых миоценовых глинах. Шелектинское никелевое месторождение (Кемпирсайская группа)	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	1 : 23 : 1	10	100	2
Сем. *Gramineae*, *Stipa lessingiana* L. (ковыль)	Там же	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	1 : 14 : 0.5	—	—	—
Сем. *Gramineae*, *Stipa capillata* L. (ковыль)	С обыкновенных черноземов КСВ сельскохозяйственной станции	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-1}$	1 : 4 : 5	0	0	0
Сем. *Compositeae*, *Artemisia maritima* L.	С приазовских черноземов конного завода им. Буденного[2]	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-1}$	1 : 5 : 10	0	0	0
Сем. *Pinaceae Pinus silvestris* L. (иглы сосны)	С подзолистых почв. Останкино	—	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$	1 : 5	0	0	—
Сем. *Pinaceae*, *Pinus silvestris* L.	С подзолистых почв у Тюленевского никелевого месторождения (Уфалей)	—	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	1 : 14	7	20	—

[1] Концентрация меди, никеля и кобальта по отношению их содержания в соответствующих растениях, взятых с почв, не обогащенных этими металлами.

[2] Засоленные разности черноземов.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Для наглядной характеристики концентрирующей способности растений, растущих над месторождениями никеля, приводим результаты анализа золы этих растений (табл. 15).

Данные табл. 15 показывают, что растения, растущие над месторождениями никеля, способны концентрировать никель, кобальт и другие элементы в сотни раз против обычного содержания этих металлов в золе растений. Так, например, содержание никеля в *Artemisia maritima* L., собранного над Аккермановским никелевым месторождением, равно $6.8 \cdot 10^{-1}\%$, а в золе того же растения, собранного на приазовских черноземах[1] завода им. Буденного, $1.8 \cdot 10^{-3}\%$. Таким образом, в первом случае отмечается увеличение содержания никеля в 300 с лишним раз, и т. д.

Старинная идея химиков XVII—XIX вв. У. Нерне (1738), Форхгаммера (1855) и др. о широком распространении тяжелых металлов в почвах и растениях находит свое все большее и большее фактическое оправдание.

Можно надеяться, что первые попытки некоторых ученых (Н. Брунди, С. Ткалич (1938) и др.) применить биогеохимический метод для поисков в природе редких и реже встречаемых элементов — вольфрама, молибдена, олова, платины и др. — найдут в связи с дальнейшим накоплением фактических данных свое признание и должное развитие.

8. Выводы

1. Исследование распространения меди, никеля и кобальта в основных почвенных зонах (по меридиану) позволило нам установить содержание этих элементов в наиболее распространенных на земной поверхности типах почв, т. е. установить кларки этих элементов в почвах. Изучение почв из районов, обогащенных медью, никелем и кобальтом (Средний и Южный Урал), и почв из районов, обедненных ими (серозем полупустынь), а также ознакомление с литературой по распространению меди, никеля и кобальта в почвах других стран, позволило нам установить возможные колебания содержания этих элементов в почвах (табл. 16).

Таблица 16

Кларки Cu, Ni и Co в почвах

Название элементов	Колебания содержания элементов в почвах, %		Среднее содержание меди, никеля и кобальта в почвах, вес. %
Медь	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$-7.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
Никель	$6.2 \cdot 10^{-1}$	$-3.5 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
Кобальт	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$-3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$

Содержание никеля в почвах, по нашим данным и данным, имеющимся в литературе, равно $n \cdot 10^{-3}\%$, где n принимает значение в различных случаях от 1 до 8. Содержание меди в почвах также равно $n \cdot 10^{-3}\%$, значение коэффициента очень часто в два раза меньше его значения в случае никеля. Среднее содержание кобальта в почвах приближается к $1.0 \cdot 10^{-3}\%$.

2. Выветривание серпентинитовых массивов Среднего и Южного Урала создало своеобразную «геохимическую провинцию», обогащенную железом, марганцем, никелем, медью и кобальтом. Содержание меди, никеля и кобальта в почвах этой зоны очень высокое и в достаточной степени отражает содержание их в подстилающих породах и рудах. Крайне низкое содержание меди,

[1] Засоленные разности черноземов.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

никеля и кобальта в почвах пустынных и полупустынных областей характеризует своеобразие почвенных процессов пустынь. Содержание меди, никеля и кобальта в черноземных степных почвах занимает как бы промежуточное положение и приближается к среднему их содержанию в почвах.

3. Подзолистые почвы отличаются незначительным содержанием меди, никеля и кобальта. Эти металлы или выносятся из верхних горизонтов подзолистых почв в нижележащие или уносятся с поверхностными водами в реки. Никель и кобальт при этом концентрируются в черных и бурых ортштейновых образованиях, а медь в рыхлых породах подпочв. В условиях полупустынь в почвах обычно накапливаются щелочные и щелочно-земельные металлы. При этом тяжелые металлы, и в том числе медь, никель и кобальт, мигрируют в условиях засоления вниз по горизонтальному профилю или вместе с легкими частицами почвы (лёсс) уносятся ветром.

4. Образование ортштейнов в подзолистых почвах возможно при участии микроорганизмов, концентрация никеля, кобальта и меди в гумусовом горизонте черноземных почв, наконец, необычайное накопление этих элементов в золе растений говорит о самом деятельном участии этих организмов в миграции меди, никеля и кобальта в почвах.

Участие организмов в миграции меди, никеля и кобальта в почвах приводит к изменению соотношения этих металлов в биосфере. Так, известное соотношение кобальта к никелю в горных породах, равное 1 : 10 (20), в почвах в среднем равно 1 : 4 (5), а в некоторых почвенных образованиях, например, в черных марганцевых ортштейнах, приближается к значению 1 : 1. Кроме того, сравнивая отношение кобальта к никелю и меди по разным горизонтам, в ряде случаев можно заметить увеличение содержания меди с глубиной горизонта в то время как никель, что особенно ярко выражено в черноземных почвах, накапливается в верхнем гумусовом горизонте.

6. Из анализа данных по содержанию никеля и кобальта в различных почвах было замечено, что обычное соотношение кобальта к никелю в почвах, равное 1 : 3 (5), в почвах, связанных с никелевыми месторождениями, резко меняется в сторону значительного увеличения никеля и равно 1 : 10 (30). Зная соотношение кобальта к никелю в подобных почвах, можно судить иногда о наличии никелевых месторождений или пород, богатых никелем, в изучаемом районе. Соотношение, например, кобальта к никелю в дерново-болотной почве Ивановского железного рудника (Алапаевского района), равное 1 : 13, говорит о возможном никелевом оруденении на Зыряновском участке.

IV. МИГРАЦИЯ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЕДИ В ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

1. Литературный обзор

Природные воды представляют собой сложные «природные минералы», химический состав которых в каждом отдельном случае различен и зависит от различного рода геологических, географических, биологических и других условий, при которых «минерал — вода» образовался и в дальнейшем существует. Природная вода, согласно В. И. Вернадскому (1929), «представляет собою сложную динамическую систему равновесия, находящуюся в теснейшей связи с окружающей средой». При этом В. И. Вернадский особенно подчеркивает связь природных вод с населяющими их организмами. Они, организмы, в основном и определяют химическую динамику природных вод.

Вода, искусственно отделенная от основного водного бассейна, очень скоро меняет свои физические свойства и химический состав. Вследствие такого отделения нарушается прежняя связь взятой воды с дном водоема, с органической жизнью водоема, изменяется газовый режим, нарушается равновесие. Выделение свободной углекислоты сопровождается гидролизом бикарбонатов

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

и образованием гидрозакисей тяжелых металлов. Гидрозакиси железа, марганца и других элементов, присутствующих в поверхностных водах, подвергаются немедленному окислению растворенным в воде кислородом.

Помимо этого, О. Аскан (1932) указал, что значительная часть железа, марганца и, вероятно, других металлов находится в растворе природных вод в виде закисных соединений — гуматов. Закисные соединения в этом случае, как и в случае бикарбонатов, окисляются и дают нерастворимые в воде соединения, выпадающие на дно водоемов.

Нарушение динамического равновесия в системе живое вещество $\rightleftarrows$ вода под влиянием суточных, сезонных и других периодических изменений является важнейшим геохимическим фактором в миграции многих химических элементов. Это нарушение равновесия сопровождается постоянным выделением из раствора железа, марганца, меди, никеля, кобальта, цинка и многих других тяжелых металлов, образующих таким образом иногда очень значительные скопления на дне озер, морей и океанов.

2. Распространение никеля, кобальта и меди в природных поверхностных водах

Первые указания о наличии меди в морской воде были высказаны Малигути, Дюроше и Сарзо еще в 1850 г., после того как им удалось обнаружить медь в золе морских водорослей (Fucus и др.) бухты Saint Malo.

Спустя несколько лет подобные результаты были получены И. Форхгаммером (1855) при исследовании водорослей Северного моря. В 1879 г. французский ученый М. Л. Дьелафе впервые количественно определил содержание меди в воде Средиземного моря и других соседних морей. Количество меди, по его данным, в морской воде равно около 0.01 г на 1 м³ воды или $1.0 \cdot 10^{-6}$%. Затем в 1919 г. Р. С. Гильтнер и Г. И. Вахман, наряду с многочисленными определениями меди в морских животных (устрицах), нашли следы меди в 4 л морской воды Karitan Bay (в Нью-Джерси). В связи с подобными же работами В. Розе и М. Боданский (1920) нашли в одном литре прибрежной морской воды в Galveston Bay 0.14 кг меди, что соответствует $1.4 \cdot 10^{-5}$%. Далее Г. Притерч (1934) произвел ряд определений меди в прибрежных соленых водах США — Milford Harbor, New-Haven, Black Rock и др. Содержание меди в этих водах колеблется от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до 2.10^{-7}%. Кроме того, медь была найдена в реках Indian a. Wepawayg (шт. Коннектикут, США) в количествах от $1.6 \cdot 10^{-4}$ до $2.0 \cdot 10^{6}$%.

Известны также работы И. Ортона (1924) и В. Аткинса (1932) о содержании меди в природных поверхностных водах. Эти работы ничего нового не внесли.

В. И. Вернадский в своей работе 1936 г. «История минералов земной коры» указывает среднее содержание меди в океанах $1.4 \cdot 10^{-5}$%, в морях от $2.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-5}$% и в реках $2.1 \cdot 10^{-6}$%.

Литературные данные по содержанию никеля и кобальта в природных поверхностных водах значительно скуднее, чем для меди. Первое указание о присутствии следов никеля и кобальта в морской воде принадлежит И. Форхгаммеру и относится к 1865 г. Следующие указания по этому поводу были сделаны В. Дитмаром в 1884 г. В 1936 г. Т. Эрнст и Г. Хорман опубликовали полученные ими данные по содержанию ванадия, никеля и молибдена в водах Северного моря у Гельголанда и в воде Атлантического океана у западных берегов Средней Норвегии. По их данным, содержание никеля в воде Северного моря колеблется от $8.0 \cdot 10^{-9}$ до $2.0 \cdot 10^{-8}$%. В воде Атлантического океана никель не был обнаружен.

О нахождении никеля в речных водах указывалось нами в двух случаях (1939): в воде р. Алапайки на Урале (приток р. Нейвы) мы нашли $1.2 \cdot 10^{-6}$% никеля, в воде р. Остра у сел. Ивангород (приток р. Десны) — $1.7 \cdot 10^{-7}$ %.

Для кобальта количественных данных не имелось. Регулирующим началом содержания тяжелых металлов в природных поверхностных водах являются

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

окислительно-восстановительный потенциал и концентрация водородных ионов. Кислая реакция всегда способствует накоплению тяжелых металлов в водах, щелочная, наоборот, приводит к выводу их из растворов. Исключение из этого правила, может быть, представляют лишь сероводородные зоны в некоторых морях и океанах.

Последовательность выпадения тяжелых металлов из растворов в природной обстановке не будет строго соответствовать экспериментальным pH выпадений этих элементов из разбавленных растворов. Но все же становится совершенно очевидным, что pH выше 8.0 является крайне неблагоприятным условием для существования в растворе почти всех без исключения тяжелых металлов.

По данным академика В. И. Вернадского (1934, 1936), pH соленых природных поверхностных вод строго выдерживается для морей и океанов между 8.1 и 8.3, а пресных водоемов: у рек — между 7.07 и 8.15, у озер — между 6.6 [1] и 8.5.

Следовательно, концентрация водородных ионов в природных поверхностных водах мало отличается у различных водоемов и обычно близка к 10^{-8}. Исключением в этом случае являются пресные водоемы северных болотистых областей, богатые гумусом, и воды некоторых озер (Байкала, Глубокого и др.), где pH может доходить до 6.

Величина pH в значительной степени зависит от наличия в растворе углекислоты или ее солей [2] и будет тем больше, чем больше в растворе карбонатов. Так как основным регулятором углекислотного и кислородного режимов в природных водоемах являются процессы, связанные с жизнедеятельностью организмов, то отсюда становится понятным исключительно большое значение жизни в миграции тяжелых металлов и, в частности, меди, никеля и кобальта.

Наличие тяжелых металлов в реках и небольших замкнутых водоемах, в основном, определяется содержанием этих элементов в горных породах, почвах, почвенных и грунтовых водах областей, дренируемых в прилегающие водоемы. Что касается морей и океанов, то текущий в настоящее время снос с континентов мало сказывается на содержании в них меди, никеля и кобальта, так как установившийся на протяжении всего геологического времени солевой режим гидросферы постоянно регулируется внутренними биогеохимическими процессами и мало изменяется с течением времени.

Работами К. С. Хильтнера и Х. Х. Вихмана (1919), В. Розе и М. Боданского (1920), Е. Корнека (1919), Г. Бертрана и М. Машбефа (1925), Г. М. Фокса и Г. Ремежа (1931), А. П. Виноградова (1936), Д. П. Малюга (1939), И. и В. Ноддаков (1939) и др. установлено, что почти все без исключения морские организмы содержат медь, никель и кобальт. При этом содержание меди колеблется от $3.3 \cdot 10^{-10}$% до следов [3], никеля от $2.0 \cdot 10^{-3}$ до $1.0 \cdot 10^{-6}$ % и кобальта от $6.0 \cdot 10^{-4}$% до следов. По нашим данным, содержание этих металлов, у некоторых пресноводных растений следующее: меди от $4.0 \cdot 10^{-5}$ до $2.7 \cdot 10^{-50}$%, никеля от $1.1 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-5}$% и кобальта от $3.3 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-50}$%. Приведенные данные показывают, что организмы способны концентрировать довольно значительные количества меди, никеля и кобальта, во много раз превосходящие содержание этих элементов в природных водах. Таким образом, концентрация тяжелых металлов в водных организмах влияет на общее содержание их в природных поверхностных водах.

Далее исследования К. Г. Эренберга (1836), С. Виноградского (1888), Н. Холодного (1926), В. С. Буткевича (1933), Р. Лиске (1927), В. В. Перфильева (1926) и др. показали, что некоторые микроорганизмы, как об этом уже упоминалось в предыдущей главе, ассимилируют железо и марганец, выделяя их из воды в осадки. Так, вероятно, образовались в морях железо-марганцевые конкреции и др. Судя по анализам И. Гибзона (1891), И. Жиморп (1927)

[1] pH 6.6 было получено в придонной воде оз. Глубокого.

[2] Присутствие в растворе органических кислот и т. п. может иногда довольно сильно влиять на изменение концентрации водородных ионов в природных видах.

[3] Проценты вычислены на живой вес организма.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

и др., эти конкреции содержат меди от 0.55% до следов, никеля от 0.77% до следов, а кобальта от 0.23% до следов. Следовательно, наряду с железом и марганцем, микроорганизмы способствуют выделению из растворов также никеля, кобальта и меди. Содержание их в конкрециях во много раз выше, чем во всех других — морских, речных, озерных и т. п. осадках. Так, например, по нашим анализам илы Баренцова моря содержат меди только $6.1 \cdot 10^{-4}\%$, никеля от $3.2 \cdot 10^{-3}$ до $1.1 \cdot 10^{-3}\%$ и кобальта $2.4 \cdot 10^{-4}\%$. Далее ил реки Клязьмы содержит меди $2.3 \cdot 10^{-3}\%$, никеля — $3.9 \cdot 10^{-3}\%$ и кобальта — $1.0 \cdot 10^{-3}\%$. Наконец, ил реки Маныч содержит меди $9.8 \cdot 10^{-4}\%$, никеля $1.7 \cdot 10^{-3}\%$ и кобальта $7.6 \cdot 10^{-4}\%$. Близкие к нашим данные были получены и другими исследователями для различных водоемов, которые приведены у Ф. Кларка (1924) и др. Следовательно, медь, никель и кобальт на протяжении геологического времени в значительных количествах отлагаются на дне морей и океанов. Но, судя по соотношению в илах и природных поверхностных водах, кобальт и медь уходит в осадки медленнее, чем никель, и относительно концентрируются в морской воде. Как выясняется, роль организмов во всех этих процессах является исключительно большой.

Последним фактором, о котором мы считаем необходимым сказать, влияющим существенным образом на химический состав некоторых природных вод, является человеческая деятельность. Еще Бюффон в 1780 г. в «Epoques de la Nature» отмечал огромное значение этого нового в истории земли геохимического фактора. Несомненно, роль его с развитием культуры будет все увеличиваться.

3. Определение никеля, кобальта и меди в природных поверхностных водах

Недостаточное количество данных по распространению меди, никеля и кобальта в природных поверхностных водах ограничивало наши представления о геохимической миграции их в биосфере. Потребовалось произвести целый ряд определений этих металлов в воде рек, озер и морей.

При определении тяжелых металлов в природных поверхностных водах следует учитывать целый ряд обстоятельств, которые могут сказываться на точности анализа. Прежде всего, поверхностные воды в отличие от подземных вод характеризуются нахождением некоторой части металлов в коллоидной форме. На основе работ И. Меррея и Р. Ирвина (1895), В. И. Вернадского (1934), О. Аскана (1932), В. Т. Чуйко (1938) и многих других этот факт хорошо известен в настоящее время для железа и марганца. В отношении меди, никеля и кобальта мнения расходятся. Многие считают, что они входят в состав природных поверхностных вод в ионнорастворенном виде. Однако, в настоящее время есть основания полагать, что никель, медь и кобальт наряду с ионными растворами образуют в природных поверхностных водах соединения, улавливаемые фильтрами. Так, Т. Эрист и Х. Хорман в своей работе 1936 г. отмечают, что «cellafilter» при пропускании через него морской воды задерживает заметные количества никеля, чего не бывает в случае ионных растворов. Второй подобный случай мы наблюдали при анализе черного осадка с американских скорых фильтров водопровода г. Сталино в Донбассе. Этот осадок, наряду с железом и марганцем, содержал $7.0 \cdot 10^{-2}\%$ меди, $4.6 \cdot 10^{-2}\%$ никеля и $3.0 \cdot 10^{-2}\%$ кобальта, и т. д. Поэтому перед анализом пробы воды не следует фильтровать, во избежание потерь металлов в виде гидроокисей. Опыт показал, что вода, постоявшая в течение года, теряет в осадок до 90% никеля, меди и кобальта вместе с гидроокисями железа, марганца и др. Воды, исследованные нами, хранились в Лаборатории свыше года и были поэтому взяты для анализа вместе с осадком. Для анализа мы брали в среднем от 400 до 3000 мл, а в некоторых случаях и больше.

Вода выпаривалась в колбах, во избежание загрязнения из воздуха. Сконцентрированный осадок переносился в кварцевую чашку и выпаривался досуха. Полученный сухой остаток нейтрализовался 5% серной кислотой для разрушения карбонатов и хлоридов, во избежание потерь при последующем

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

прокаливании, и прокаливался в электрическом муфеле при температуре 450° для разрушения органических соединений. Прокаленный солевой остаток растворялся крепкой соляной кислотой с добавлением одной капли азотной кислоты. Дальнейший ход анализа производился точно так, как это описано нами в соответствующей методической части этой работы (см. полярограммы 53 и 39 на рис. 8 и 9).

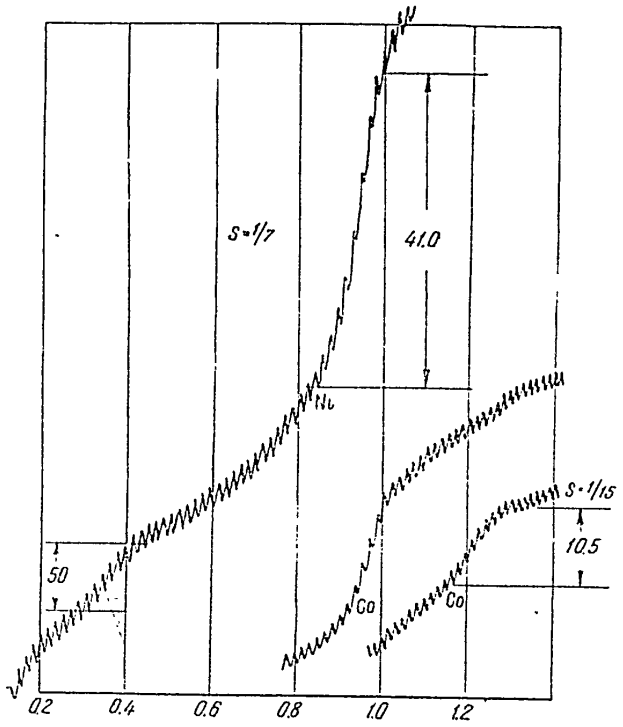


Рис. 8. Полярограмма 53. Анализ воды оз. Орлово, Московской обл.

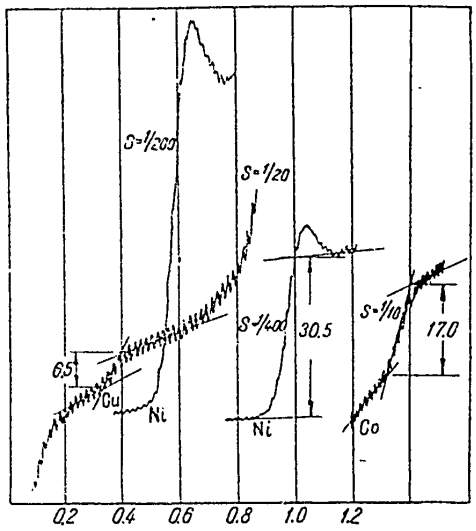


Рис. 9. Анализ рудничной воды. П. Аккермановское никелевое месторождение. Ум. I. 5

4. Экспериментальные данные

Пользуясь указанным методом, мы произвели исследование ряда природных поверхностных вод на содержание в них меди, никеля и кобальта. В первой таблице наших количественных данных приводится содержание меди, никеля и кобальта в реках Среднерусской платформы, отличающихся известным сходством как по географическому своему положению, так и по геологическому характеру своих бассейнов. Были получены следующие количественные данные (табл. 17).

В таблице замечается почти постоянное преобладание меди над никелем и, в свою очередь, никеля над кобальтом в приведенных реках. Превышение меди над никелем приближается в большинстве случаев к отношению Cu/Ni, как 2 : 1, за исключением воды Днепра, взятой весною у г. Любеча, где количества меди и никеля равны, и в случае воды р. Остра, где меди в 12 раз больше, чем никеля. В последнем случае содержание меди равно $2.3 \cdot 10^{-6}$%, а никеля $1.9 \cdot 10^{-7}$%. Что касается кобальта, то содержание его в приведенных в таблице реках так относится к содержанию никеля, как 1 : 2. Это отношение нарушается лишь в случае воды Дона и Остра, где содержание кобальта равно содержанию никеля. Колебания содержания меди, никеля и кобальта в реках Европейской части СССР иногда очень значительны. В восьми случаях колебание для меди — от $3.8 \cdot 10^{-6}$ до $2.2 \cdot 10^{-7}$%, для никеля от $1.3 \cdot 10^{-6}$ до $1.2 \cdot 10^{-7}$% и для кобальта $6.7 \cdot 10^{-7}$ до $8.2 \cdot 10^{-8}$%. Среднее содержание меди, никеля и кобальта для перечисленных в табл. 17 рек: меди — $1.3 \cdot 10^{-6}$%,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 17

Содержание Cu, Ni и Co в водах рек Русской равнины (в %)

Происхождение	Объем пробы, см³	Cu	Ni	Co	Отношение Co : Ni : Cu
Р. Волга, у г. Горького, выше стрелки в районе Сибирских пристаней. Середина реки. 8/X 1935 г.	700	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-7}$	1 : 2 : 5.6
Р. Днепр, близ сел. Старосельe. Середина реки. VIII 1936 г.	3 000	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-7}$	Не определялся	
Р. Днепр, у г. Любеч близ пристани (вода взята в половодье). 12/IV 1939 г.	6 000	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	1 : 2.4 : 2.4
Р. Дон, выше г. Ростова, у сел. Аксай. VII 1936 г.	3 000	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$	1 : 1 : 2.5
Р. Десна, у пристани Хатиновка. VIII 1936 г.	5 000	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	Не определялся	
Р. Москва, выше Звенигорода, у гидростанции	7 500	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$8.2 \cdot 10^{-8}$	1 : 1.5 : 2.7
Р. Клязьма, близ ст. Клязьма. Середина реки. VIII 1936 г.	3 500	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	1 : 2 : 5.3
Р. Остер, у сел. Ивангород, Черниговской обл. VIII 1936 г.	3 000	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	1 : 1 : 12

никеля $5.1 \cdot 10^{-7}$% и кобальта — $3.2 \cdot 10^{-7}$%. Соотношение Co : Ni : Cu равно 1 : 2 : 4.

Максимальное содержание кобальта иногда в несколько раз превышает минимальное количество никеля и, в свою очередь, в нескольких случаях максимальное содержание никеля доминирует над содержанием меди. О причинах нарушения соотношения между медью, никелем и кобальтом в указанных водах мы скажем ниже. Сейчас же приведем вторую серию рек, отличных по географическому положению от первой группы (табл. 18).

Таблица 18

Содержание Cu, Ni и Co в водах разных рек (в %)

Происхождение	Объем пробы, см³	Cu	Ni	Co	Отношение Co : Ni : Cu
Р. Обь, у дер. Брагино, в 10 м от берега. X 1935 г.	400	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	1 : 4 : 2.2
Р. Урал в 0,5 км выше г. Орска. X 1938 г.	4 000	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	1 : 5 : 4.3
Р. Кума, у Минеральных Вод. 26/VI 1936 г.	5 000	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	Не определялся	
Р. Маныч в 0,25 км к западу от впадения притока Хата-Сала. 20/VI 1936 г.	2 000	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	То же	—
Р. Акбура в 0,5 км выше г. Ош. 5/VII 1937 г.	7 700	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	1 : 8.3 : 3.7
Р. Уров в поселке Талакан. VIII 1937 г.	8 000	$5.2 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$7.4 \cdot 10^{-8}$	1 : 1.8 : 7

В этой серии рек не наблюдается строгой закономерности в соотношениях содержания меди, никеля и кобальта. Отмечается значительное содержание Cu в реках Сев. Кавказа и Оби. Одновременно с медью наблюдается также значительное повышение содержания никеля и кобальта в воде р. Оби. Река Урал содержит медь и никель почти в равных количествах, а в воде р. Акбуры никеля в два с лишним раза больше, чем меди. Во всех случаях, за исключением р. Уров, не соблюдается отмеченное в первой серии рек соотношение между кобальтом

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

и никелем, равное 1 : 2, с одной стороны, и никелем и медью — с другой. Наоборот, соотношение между содержанием кобальта и никеля заметно возрастает в сторону увеличения никеля, что особенно резко выражено в воде р. Акбуры, где оно равно 1 : 9, приближаясь к отношению содержания этих элементов в некоторых горных породах. Тем не менее соотношение между средним содержанием меди, никеля и кобальта в этих реках, выведенное из 6 проб: для меди $2.6 \cdot 10^{-6}$ %, для никеля $1.5 \cdot 10^{-6}$ % и для кобальта $5.5 \cdot 10^{-7}$ %, приближается к соотношению их содержания в водах рек Европейской равнинной части СССР, и именно: Co : Ni : Cu, как 1 : 2 : 4.

Наконец в табл. 19 мы помещаем данные о содержании меди, никеля и кобальта в морях и озерах.

Таблица 19

Содержание Cu, Ni и Co в морях и озерах (в %)

Происхождение	Объем пробы, см³	Cu	Ni	Co	Отношение Co : Ni : Cu
Черное море (Севастопольская бухта), с глубины 15 м. 15/XI 1937 г. . . .	1 500	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$7.7 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-7}$	1 : 1.6 : 3.3
Черное море (у Карадагской биол. станции). Открытое море, с поверхности. 20/VI 1939 г.	5 300	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	1 : 2 : 6.8
Черное море между Босфором и Севастополем. (Глубина 1700 м). 15/XI 1937 г.	2 000	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	1 : 1.4 : 3.6
Баренцово море, у входа в губу Ярнышную. VIII 1938 г.	7 000	$7.4 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	1 : 2 : 4
Аральское море, с поверхности, в 5 км от берега. 10/XI 1937 г.	3 500	$4.6 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$5.4 \cdot 10^{-8}$	1 : 5 : 8.5
Оз. Кара-Куль, прибрежная, напротив метеорологической станции. 15/VII 1937 г.	10 000	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-8}$	1 : 3.3 : 9
Оз. Байкал, проба с различных глубин. 1935 г.	4 100	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	1 : 2.2 : 2.6
Оз. Орлово (Московской обл.), прибрежная. VII 1938 г. .	800	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$	1 : 3 : 4,8
Оз. Васильевское (Московской обл.), с поверхности VII 1938 г.	1 150	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$	1 : 2.3 : 3.7

Содержание меди в исследованных пяти пробах воды морей колеблется от $1.7 \cdot 10^{-6}$ до $7.4 \cdot 10^{-7}$ % и в среднем равно $1.3 \cdot 10^{-6}$ %; никеля — от $7.7 \cdot 10^{-7}$ до $3.4 \cdot 10^{-7}$% и в среднем равно $5.2 \cdot 10^{-7}$% и кобальта — от $4.8 \cdot 10^{-7}$ до $1.5 \cdot 10^{-7}$% и в среднем равно $3.0 \cdot 10^{-7}$%. Соотношение содержания кобальта, никеля и меди в морях напоминает соотношение содержания их в реках и в среднем равно 1 : 2 : 4.

Воды Черного и Баренцова морей отличаются более высоким содержанием меди, никеля и кобальта по сравнению с довольно незначительным их содержанием в Аральском море и в особенности в озере Кара-Куль. Содержание меди, никеля и кобальта в пресноводном озере Байкал напоминает содержание их в р. Урал и в некоторых других. Вода торфянистого озера Орлово, Московской обл., отличающаяся бурой окраской, вследствие значительного содержания органических соединений, содержит повышенные количества меди, никеля и кобальта. Содержание этих элементов в воде второго торфянистого озера — Васильевского, вода которого отличается более светлой окраской, немного ниже содержания их в озере Орлово, но все же относительно большое. Было произведено также определение меди, никеля и кобальта в «почвенном растворе», отжатом прессом из подзолистой почвы, взятой в лесной даче Тимирязевской сельскохозяйственной академии и в целом ряде почв, о которых шла

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

речь в предыдущей главе. Последние определения имеют большое значение для проверки существующих представлений о зависимости между солевым составом почв и «почвенных растворов» и составом рек, дренирующих области распространений этих почв. Выборочные данные по анализу почв и «почвенного раствора» приведены в табл. 20.

Таблица 20

Среднее содержание Co, Ni и Cu в разных почвах

Характер и происхождение почв	Количество найденных металлов в сухой почве в %			Отношение Co : Ni : Cu
	Co	Ni	Cu	
Горфянистая тундровая почва (0—5 см). Сев. нижняя терраса оз. Большой Вудъявр	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	1 : 5 : 4
Лесной суглинистый подзол (0—18 см). Тимирязевская с.-х. академия	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	1 : 2 : 0.5
«Почвенный раствор». Там же	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	1 : 5 : 10
Глинистый степной чернозем (0—5 см). Воронежская с.-х. станция	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1 : 6 : 2
Суглинистый степной чернозем (0—5 см). Конный завод им. Буденного (Ростовская обл.)	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	1 : 7 : 2

Анализируя данные табл. 20 и результаты анализа почв, приведенные в III главе настоящей работы, можно с полной уверенностью констатировать, что содержание меди в почвах всегда ниже, чем никеля. Анализ подзолистых почв, как уже отмечалось, показал крайне низкое содержание меди, наоборот, содержание меди в «почвенном растворе» вдвое выше содержания никеля, что указывает на значительный вынос меди из почв.

Довольно значительное содержание никеля и кобальта в верхнем гумусовом горизонте черноземных почв и несколько пониженное их содержание в нижележащих горизонтах говорит об относительной концентрации никеля и кобальта в верхнем горизонте почв A_0 и A_1.

В табл. 21 представлены результаты анализа четырех водных растений — ряски (*Lemna polyrhiza* L.) и роголистника (*Ceratophyllum submersum* L.) из реки Остра, водного мха с Урала (*Fontinalis antipyretica* L.) и сине-зеленой водоросли из озера Васильевского.

Таблица 21

Содержание Cu, Ni и Co в пресноводных растениях (в %)

Название растений	Навеска живого вещества, г	Найденное количество металла в живом веществе		
		Cu	Ni	Co
Lemna polyrhiza L. (*Lemnaceae*) из р. Остра в с. Ивангороде, Черниговской обл., 20/VII 1936 г.	118.60	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
Fontinalis antipyretica L. (*Fontinalaceae*) ключевой мох. Звенигород 1936 г. .	51.24	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$
Cladophora sauteri Kütz (*Cladophoraceae*) из оз. Васильевского VII 1937 г.	82.80	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$
Ceratophyllum submersum L. (*Ceratophyllaceae*) из р. Остра, 20/VII 1936 г.	89.00	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$

Если сравнить полученные в табл. 21 данные по содержанию кобальта, никеля и меди в водных растениях с содержанием этих элементов в воде, например, с содержанием их в воде р. Остра (табл. 17), где были собраны ряска и цератофиллум, или в воде оз. Васильевского (табл. 19), нетрудно заметить, что в живом организме растений наблюдается концентрация металлов по

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

сравнению с их содержанием в воде соответствующих водоемов. Так, например, содержание меди в воде р. Остра равно $2.3 \cdot 10^{-6}$, а в ряске $3.2 \cdot 10^{-5}$%, содержание никеля в воде $1.9 \cdot 10^{-7}$%, в ряске $1.3 \cdot 10^{-5}$% и т. д.

Следует, однако, отметить, что это концентрирование металлов водными растениями неодинаково для разных элементов. Так, например, концентрация меди в ряске увеличилась в 14 раз по сравнению с ее содержанием в воде р. Остра, а концентрация никеля и кобальта — в еще более значительной степени, т. е. в 50—80 раз. Та же картина наблюдается и в отношении других водных растений.

5. Обсуждение полученных экспериментальных данных

В вводной части настоящей главы мы говорили о зависимости состава рек от состава горных пород, почв, почвенных и грунтовых вод, дренируемых этими реками областей. Действительно, количество меди и никеля в воде рр. Дона и Днепра, имеющих смежные бассейны, почти равны. Более высокое содержание меди и никеля в воде р. Волги объясняется, вероятно, искусственным ее загрязнением сточными водами фабрик и заводов.

Заслуживает особого внимания содержание меди, никеля и кобальта в воде рек Дона и Остра. Эти реки имеют то общее между собой, что их бассейны в основном приурочены к черноземной полосе Европейской части СССР. Вместе с тем между ними существует большое различие. В то время как река Дон является крупной полноводной рекой, река Остер около 10 месяцев в году является непроточной рекой. В летнее время вода в Остре в большой степени концентрируется и, следовательно, в ней увеличивается содержание меди, никеля и кобальта. Действительно, содержание меди в воде Остра в два раза выше, чем в воде Дона. При этом содержание никеля и кобальта в три раза меньше. Таким образом, в воде Остра наблюдается явление резкого нарушения соотношения содержания меди и никеля, которое характерно для большинства исследованных нами рек Европейской части Союза, и в том числе — р. Дона. Так, например, соотношение между содержанием кобальта, никеля и меди в воде р. Дона, равное 1 : 1 : 2, в воде р. Остра равно 1 : 1 : 12, в то время как содержание никеля в обоих случаях почти одинаково.

Пытаясь объяснить причину нарушения соотношения между кобальтом, никелем и медью в этих двух случаях, т. е. причину резкого понижения содержания никеля и кобальта в р. Остре по сравнению с их содержанием в воде р. Дона, мы исследовали, как уже упоминалось, водные растения — ряску и роголистник, которые особенно обильно развиваются в воде р. Остра в конце июля и в начале августа, т. е. в период максимальной концентрации воды в реке. Результаты анализа, приведенные в табл. 21, показывают, что содержание никеля в этих растениях в обоих случаях близко к содержанию меди и кобальта. Вместе с тем, содержание никеля и кобальта в воде р. Остра в 12 раз меньше содержания в ней меди. Таким образом, при значительном развитии водяных растений — ряски и роголистника — в относительно бедном водою водоеме, каким является в летнее время р. Остер, геохимическое влияние организмов, возможно, сказывается в более значительном относительном концентрировании никеля и кобальта водными растениями, чем меди, что, наряду с другими причинами, может приводить к резкому нарушению их соотношения в природных поверхностных водах.

Необходимо еще раз отметить, что содержание меди в этих реках Русской платформы в большинстве случаев в два раза выше содержания никеля. Вместе с тем из табл. 20 мы видим, что в почвах наблюдается совершенно обратная зависимость. Предпринятое в связи с этим исследование водной вытяжки, отжатой из почвы, показало, что содержание в ней меди выше содержания никеля, т. е. соответствует соотношению этих металлов в реках. Подобное сходство соотношений меди и никеля в водной вытяжке почвы, т. е. в легко растворимой части почвы и в речных водах, вероятно, характеризует генезис солевой части речных или других поверхностных вод.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Переходя ко второй серии рек, помещенных в табл. 18, следует напомнить, что здесь мы имеем дело с водами рек, резко отличных от ранее отмеченных. Так, бессточная почти круглый год и высыхающая к осени река Маныч на Сев. Кавказе; там же, но стекающая с гор, слагаемых породами верхнего и нижнего отделов меловой системы, р. Кума; р. Акбура, приток Сыр-Дарьи, несущая свои холодные воды от снегов, покрывающих так называемые гнилые скалы роговиковых пород предгорий Алайского хребта; р. Уров, воды которой стекают с сопок, сложенных гранитами, и т. д. — все эти реки совершенно не походят друг на друга. Естественно, их очень трудно сравнивать между собою с целью установления какой-либо закономерности в соотношениях содержания в них меди, никеля и кобальта. Мы видим то резкое повышение содержания меди по отношению к содержанию никеля, как, например, в р. Маныч, то, наоборот, значительное преобладание никеля над медью, которое наблюдается в воде рек Акбуры, Оби и Урала. В содержании кобальта, за исключением р. Уров, где его соотношение к содержанию Ni сохраняется, как 1 : 2, наблюдается резкое уменьшение по сравнению с никелем в три, пять, девять раз и т. п.

Весьма сложный объект для изучения представляет собою р. Обь. Трудно сейчас сказать, из какой части бассейна Обь черпает металлы — медь, никель и кобальт. Остается фактом лишь то, что содержание их резко повышенное и, в особенности, для никеля и кобальта.

Река Маныч[1] представляет собою на большей части своего протяжения высыхающее ложе, достигающее в некоторых местах ширины в 2 км с целой серией разобщенных озер. Она является водосбором обширных северокавказских степей с иногда мощными приазовскими черноземами или выщелоченными каштановыми и засоленными разностями. Содержание меди в этих почвах значительное, достигающее $2.3 \cdot 10^{-3}$%, но еще более значительное содержание в этих почвах никеля, приближающееся к $1.0 \cdot 10^{-2}$ %. Спрашивается, почему произошло такое резкое превышение меди над никелем в воде р. Маныч? Вероятнее всего оно произошло вследствие более значительного вымывания меди из почв метеорными водами вместе с такими сильными электролитами, как хлористый натрий, сернокислый натрий и пр., в больших количествах содержащимися в приазовских степных почвах. Наше определение меди и никеля в иле р. Маныч показало содержание меди 8.8^{-4} %, а никеля 1.7^{-3}%, т. е., несмотря на то, что содержание меди в воде р. Маныч превосходит содержание никеля в 17 раз, содержание ее в иле в два раза меньше, чем никеля. Такое содержание никеля и меди в илах напоминает их соотношение в приазовских черноземах, из которых образовались речные илы, представляющие собою снесенные и перемытые почвы окружающих степных областей.

Наибольший интерес представляет р. Акбура, приток Сыр-Дарьи, орошающая богатейшие Ошскую и Андиканскую долины. Воды р. Акбуры, как и большинства рек Средней Азии, питаются снеговой водой. Она стекает с отрогов Алайского хребта и с огромной скоростью прорывается из ущелья к г. Ош. Пробы были взяты выше города. Вода р. Акбуры в обычное время, когда нет дождей, чуть беловатого цвета, очень холодная и приятная на вкус. Она, вероятно, в этой части своего течения лишена организмов. Например, интересен тот факт, что соотношение между содержанием кобальта, никеля и меди в воде р. Акбуры удивительно напоминает соотношение никеля к кобальту в некоторых измененных горных породах, т. е. как 1 : 10 : 4, характеризуя собой подобные природные воды, как мало измененные вторичными процессами (окисление, воздействие организмов и др.) природные растворы.

Соотношение содержания этих металлов в морской воде напоминает их соотношение в первой серии рек (табл. 19), характерной особенностью которых является самая тесная их связь с организмами. В общем содержание меди, никеля и кобальта в морях напоминает содержание их в таких реках, как Волга, Дон, Днепр и др. Отсутствие концентрации меди, никеля и кобальта

[1] Речь идет о р. Маныч 1936 г.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

в морях объясняется постоянным их выходом из раствора под влиянием всевозможных факторов, о которых мы очень подробно говорили раньше.

Переходя к озерам, необходимо отметить очень низкое содержание меди, никеля и кобальта в соленых водах озер Аральского и в особенности Кара-Куль. Как известно, Кара-Куль является высокогорным озером, расположенным на высоте 4000 м над уровнем моря. Озеро окружено со всех сторон снеговыми горами и питается исключительно за счет рек и ключей, образующихся от таяния снегов этих гор. Горы в большинстве своем слагаются гранитами и кварцитами так называемой Кара-Кульской свиты и относятся к Заалайскому и другим прилегающим хребтам. Низкое содержание меди, никеля и кобальта в кислых изверженных породах, каковыми являются Кара-Кульская свита, суть главная причина незначительного содержания этих элементов в воде оз. Кара-Куль. Кроме того, заметное образование сероводорода в илах озера, вероятно, также известным образом влияет на понижение содержания тяжелых металлов в растворе.

Причины, которые обусловливают низкое содержание меди, никеля и кобальта в Аральском море и, вероятно, в целом ряде других подобных водоемов, приуроченных к конечным зонам бессточных пустынных областей, представляются нам совершенно другими. В то время, как воды горных рек, питающих озеро Кара-Куль, протекают сравнительно небольшие низкотемпературные высокогорные области с чрезвычайно слабым развитием организмов и вливаются в озеро мало измененными, воды Сыр-Дарьи и Аму-Дарьи, вливающиеся в Арал, подвергаются весьма сложным изменениям как со стороны своеобразных климатических пустынных условий, так и со стороны деятельности человека, использующего главную массу вод этих рек для орошения многих тысяч гектаров пустыни. При этом тяжелые металлы — железо, марганец, никель, кобальт, титан, медь и многие другие задерживаются по пути и не достигают конечного стока пустынных областей в противоположность щелочным и отчасти щелочноземельным металлам, которые, наоборот, здесь концентрируются. Вот почему Аральское море и ему подобные являются резервуаром накопления натрия, калия, кальция и других металлов и в то же время содержат чрезвычайно малые количества никеля, кобальта и меди.

Оз. Орлово, как уже отмечалось, имеет воду бурого цвета с большим содержанием гуматов, в том числе растворимых гуматов тяжелых металлов. Вода озера Васильевского содержит органических веществ значительно меньше. Результаты анализов, как и следовало ожидать, показали довольно значительное содержание меди, никеля и кобальта в воде оз. Орлова и несколько меньшее содержание их в воде оз. Васильевского, что подтверждает ту точку зрения Аскана (1932), что растворимый «гумус» способствует удержанию тяжелых металлов в растворе.

Сравнивая содержание никеля и меди в природных поверхностных водах с содержанием в них железа, марганца и т. д., можно заметить чрезвычайно интересное явление нарушения известного соотношения среднего их содержания в земной коре. Так, соотношение — кобальт : никель : медь : марганец: железо, в земной коре равное 1 : 10 : 5 : 45 : 2100, в морской воде по нашим данным и др.[1], равно 1 : 1,6 : 20 : 24 : 2. В морской воде наблюдается резкий сдвиг в сторону относительного увеличения содержания кобальта, никеля и, в особенности, меди по сравнению с содержанием в них марганца и железа. С другой стороны, в природных поверхностных водах наблюдается иногда значительная концентрация многих других химических элементов: щелочных и щелочноземельных металлов, галоидов, серы, бора и др. Концентрация этих элементов в водах очень часто измеряется целыми процентами, а в некоторых отдельных случаях они образуют насыщенные растворы. Тяжелые металлы в природных поверхностных водах не дают никогда и нигде каких-нибудь столь значительных концентраций. Эти концентрации редко превышают содержание их 10^{-5}%. Поверхностные воды не являются резер-

[1] По J. и W. Noddak (22), соотношение равно 1 : 5 : 40 : 30 : 80.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

вуаром накопления тяжелых металлов, они являются лишь промежуточной средой, посредством которой происходит миграция этих элементов в земной коре.

6. Выводы

Полученные нами результаты по исследованию распространения меди, никеля и кобальта в природных поверхностных водах и имеющиеся литературные данные по этому вопросу в известной степени позволяют представить общую картину распространения этих металлов в поверхностных водах. Для более ясного представления эти данные могут быть выражены в виде соответствующей табл. 22.

Таблица 22

Содержание Cu, Ni и Co в природных поверхностных водах [1] (в %)

Водоем	Cu	Ni	Co
Океаны	от $1.4 \cdot 10^{-5}$ до следов	от $2.9 \cdot 10^{-7}$ до следов	—
Моря	» $1.4 \cdot 10^{-5}$ » $2.0 \cdot 10^{-7}$	» $7.7 \cdot 10^{-7}$ » »	от $4.8 \cdot 10^{-7}$ до $1.5 \cdot 10^{-7}$
Соленые озера	» $4.6 \cdot 10^{-7}$ » $3.2 \cdot 10^{-7}$	» $2.6 \cdot 10^{-7}$ » $1.1 \cdot 10^{-7}$	» $5.4 \cdot 10^{-8}$ » $3.3 \cdot 10^{-8}$
Пресные »	» $3.1 \cdot 10^{-6}$ » $6.0 \cdot 10^{-7}$	» $1.9 \cdot 10^{-6}$ » $5.0 \cdot 10^{-7}$	» $6.5 \cdot 10^{-7}$ » $2.3 \cdot 10^{-7}$
Реки Европейской равнины СССР . .	» $3.8 \cdot 10^{-6}$ » $2.2 \cdot 10^{-7}$	» $1.3 \cdot 10^{-6}$ » $1.2 \cdot 10^{-7}$	» $6.7 \cdot 10^{-7}$ » $1.9 \cdot 10^{-7}$
Горные реки .	» $1.6 \cdot 10^{-4}$ » $4.7 \cdot 10^{-5}$	» $7.5 \cdot 10^{-6}$ » $1.3 \cdot 10^{-7}$	» $1.9 \cdot 10^{-6}$ » $7.4 \cdot 10^{-8}$

1. Содержание кобальта в природных поверхностных водах равно $2.1 \cdot 10^{-7}$ %, никеля — $3.4 \cdot 10^{-7}$%, меди — $4.1 \cdot 10^{-6}$ %. Соотношение между кобальтом, никелем и медью равно 1 : 1,6 : 20. Сравнивая это соотношение с соотношением кобальта, никеля и меди в земной коре (соотношение весовых кларков), равным 1 : 10 : 5, можно заметить относительную концентрацию в природных поверхностных водах кобальта и меди по сравнению с содержанием в них никеля. С другой стороны, довольно низкое относительное содержание в природных поверхностных водах железа и марганца (порядка $n \cdot 10^{-5}$, $n \cdot 10^{-6}$ %) по сравнению с их содержанием в земной коре, сдвигает соотношение их в водах в сторону относительного увеличения в них кобальта, никеля и в особенности меди.

2. Соотношение между содержанием кобальта, никеля и меди в горных реках, воды которых мало подвержены воздействию жизни и лишены на своем пути побочных факторов, способствующих обогащению их этими металлами (месторождений, подземных источников и др.), приближается по своему составу к соотношению среднего их содержания в земной коре, т. е. 1 : 10 : 5, что существенным образом отличает эти водоемы от других.

3. Реки лесных и степных равнинных областей, состав воды которых в основном определяется химическим составом почв и верховодков, содержат, как правило, меди в два раза больше, чем никеля, а кобальта в два раза меньше, чем никеля.

4. Соотношение между содержанием кобальта и никеля в морских и речных илах, в морских железо-марганцевых концентрациях, в железных рудах осадочного происхождения и т. д. равно 1 : 4 (10), т. е. резко отлично от соотношения их содержания в природных поверхностных водах, равного 1 : 2.

5. Содержание меди во всевозможных морских и речных образованиях — илах, конкрециях и т. п.—всегда меньше содержания в них никеля и приближается к содержанию кобальта, а в речных и морских водах, наоборот, меди больше, чем никеля и кобальта.

[1] В таблице использованы наши данные, приведенные в тексте и, кроме того, взятые из литературы, на которую мы ссылались в начале главы.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

V. РАСПРОСТРАНЕНИЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ОРГАНИЗМАХ, ТОРФАХ, УГЛЯХ И Т. П.

1. Литературный обзор

Известно, что организмы двояким образом участвуют в геохимической миграции химических элементов (Бертран, 1931; Вернадский, 1930): с одной стороны, пользуются ими в качестве строительных и функциональных элементов своего тела, с другой, — косвенным путем, благодаря многообразию связей жизни с органическим миром. Классические работы С. Эренберга (1836), С. Виноградского (1888), Н. Холодного (1926) и многих других в области микробиологии позволили в достаточной степени оценить роль и значение бактерий во всевозможных геохимических процессах, в образовании железных и марганцевых руд и т. п. Кроме того, работами Бассалика (1913), Мюнца (1890), Я. В. Самойлова (1927), В. И. Вернадского (1934) и др. окончательно установлено, что организмы активно воздействуют на окружающую неорганическую природу, приспосабливая ее к нуждам своего существования. Это воздействие проявляется в разрушении горных пород, в почвообразовании, минералообразовании, в миграции химических элементов и многих других явлениях.

Существенными факторами косвенного воздействия организмов на неорганический мир являются освобождающиеся в результате их жизнедеятельности углекислота и свободный кислород. Эти газовые образования, входя во взаимодействие с «косной» природой, изменяют ее, подготовляя для возможности дальнейшего развития жизни. Роль организмов в геохимической миграции отдельно каждого элемента может быть весьма различной. В отношении так называемых биогенных элементов — углерода, азота, кальция, кремния, серы, фосфора, железа и др., эта роль организмов хорошо всем известна. Что касается участия организмов в миграции некоторых химических элементов, находящихся в организмах в малых количествах (так называемые микроэлементы), в том числе кобальта и никеля, то только сейчас изучение их впервые поставлено во всю широту в Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР.

2. Распространение никеля и кобальта в наземных и других растениях

Три четверти столетия разделяют две знаменательные даты в истории изучаемого нами вопроса нахождения никеля и кобальта в организмах. Первая относится к 1841 г., когда французский фармацевт М. Легрип в гор. Шамбонь открыл впервые присутствие кобальта в золе растения *Lathyrus odoratus* (душистый горошек), и вторая — к 1922 г., когда была опубликована работа В. И. Вернадского, с участием И. Д. Старынкевич и Н. О. Бессмертной, по нахождению никеля и кобальта уже в целом ряде наземных растений (мхи, некоторые цветковые и т. д.). В течение этого промежутка времени о распространении никеля и кобальта в организмах сведения были весьма скромны. Так, в 1849 г. А. Шевалье и Е. Коттеро отмечали нахождение никеля в некоторых растениях. Несколько позже, в 1855 г., И. Форхгаммер нашел кобальт и, вероятно, никель в золе дуба. В 1865 г. тот же автор нашел никель и кобальт в морской траве *Zostera marina*. Значительно позднее, в 1903 г., кобальт был обнаружен в золе австралийского дерева *Orites exelsa* (*Proteaceae*) (Smith H. G.) А еще позднее, в 1919 г., никель и кобальт были найдены спектрографическим методом в морских водорослях Е. Корнеком.

После отмеченной выше работы В. И. Вернадского, из которой уже следовало, что никель и кобальт входят в состав всех растений, появляется ряд работ, дающих первые количественные определения никеля и кобальта в растениях. Из этих работ следует отметить работы Г. Бертрана и М. Мокраньяц (1925, 1930). Этими авторами впервые было получено значительное количество данных по содержанию никеля и кобальта в различных частях культурных растений, в листьях, плодах и т. д.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Кратко резюмируя эти данные, можно сказать, что содержание кобальта в листьях растений в среднем равно $3.0 \cdot 10^{-5}$% на сухой вес и никеля $2.4 \cdot 10^{-4}$%. Содержание никеля и кобальта в плодах и семенах сильно варьирует. Так, содержание кобальта в семенах колеблется от $3.6 \cdot 10^{-6}$% (гречиха и чечевица) до следов (зерна овса), а содержание никеля колеблется от $2.2 \cdot 10^{-4}$ (в горохе) до $1.4 \cdot 10^{-6}$% в зернах кукурузы. Содержание никеля и кобальта в паренхиматозных тканях клубней, корней и фруктов значительно меньше содержания их в листьях, соответственно никеля от $1.0 \cdot 10^{-4}$% до $1.0 \cdot 10^{-5}$% и кобальта от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-6}$%. В древесине, взятой с корой, и во всяких других древесных частях растений и даже в оболочке семян и т. п., содержание никеля и кобальта значительно ниже содержания их в листьях и семенах, взятых в целом виде, и в среднем равно для никеля $5.0 \cdot 10^{-5}$% и для кобальта $1.0 \cdot 10^{-5}$% на сухое вещество.

Анализы древесины всевозможных деревьев Фернандо Поо, Иберии и др., произведенные С. Пина де Рубн и Л. Леммелем (1935), показывают среднее содержание никеля и кобальта того же порядка. В работе, выполненной в 1939 г., мы приводим ряд полученных нами данных по содержанию никеля в наиболее распространенных видах деревьев — сосне, ели, березе и др. Кобальт при этом не определялся. Содержание никеля в листьях деревьев по нашим определениям в среднем равно $2.0 \cdot 10^{-4}$% и в древесине $2.0 \cdot 10^{-6}$% на сухое вещество растения.

Таблица 23

Содержание Ni (в %) в растениях

Название организмов	Место сбора	Ni		
		в золе	в сухом веществе	в живом веществе
Fontinalis antipyretica L. (мох)	Алапаевский район (Урал)	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Sphagnum girgensonii L. (мох)	Ленинградская обл.	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
Hypnum schreberii Will. (мох)	То же	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Urtica dioica L. (крапива)	» »	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
Lemna sp. (смесь)	Болшево	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Carex godenoughiig L. (осока)	Пушкино	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$
Triticum sativum L. (злак)	Ленинградская обл.	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
Fucus inflatus (водоросль)	Кольский залив	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
Laminaria digitata (водоросль)	То же	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$9.9 \cdot 10^{-6}$

Мы пытались далее в той же работе определить содержание никеля в целых растениях (табл. 23).

В общем, было показано, что содержание никеля в целых растениях самого различного происхождения колеблется от $1.1 \cdot 10^{-4}$ до $1.3 \cdot 10^{-6}$% и в среднем равно $5.0 \cdot 10^{-5}$% на живой вес организма. Кроме этих наиболее важных сведений по распространению никеля и кобальта в растениях, имеется еще целый ряд случайных качественных их определений в растениях, растительных пищевых продуктах и др. Так, вероятно, впервые Бюхнер (1825) указал на нахождение никеля в *Styrax benzoin* Dryand. Р. Берг в своей работе 1925 г. отмечает наличие следов никеля и кобальта в шпинате и ржи. А. Мартин (1930) находил следы никеля в клетках целого ряда растений. И. Невелл и Е. Мак Коллюм (1931) обнаружили никель спектрографическим методом в некоторых морских водорослях. Е. Р. Бишоп (1932) почти всегда находил кобальт в окрашенных синих и зеленых золах шпината и капусты с опытной станции в Алабаме. Х. Ремеж (1936) находил никель в различных частях семян каучукового дерева, и т. д. Эти и другие довольно многочисленные разрозненные качествен-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ные данные по распространению никеля и кобальта в растениях в настоящее время теряют свое значение, ибо, как это выясняется из нашей работы, в связи с исследованием почв, природных вод и др., среда, в которой обитают растения, всегда содержит те или иные, но совершенно определенные количества этих металлов. Следовательно, растения, растущие на этих почвах, также должны содержать не «следы», а какие-то измеримые количества никеля и кобальта, которые в известной степени коррелируются с наличием этих элементов в почвах, водах и т. п. На основе изучения распространения никеля и кобальта в природных водах, почвах и др. можно было заранее ожидать неодинакового содержания этих металлов в различных растениях, водных, наземных и т. д. Действительно, необычайно высокое содержание никеля в почвах с никелевых месторождений Южного Урала показало также значительное содержание никеля в растениях с этих почв (см. стр. 100). Одни и те же растения, но собранные с этих различных почв, показали различие в содержании никеля и кобальта. Так, например, содержание никеля в золе травянистого растения *Stipa capillata* L, собранном на богатых никелем почвах Халиловского района (Ю. Урал), равно $6.4 \cdot 10^{-1}$ %, а в том же растении с черноземных почв Каменно-Степной Воронежской сельскохозяйственной станции только $8.7 \cdot 10^{-4}$% на золу растения. То же самое можно было бы сказать и в отношении содержания кобальта. Таким образом отмечается совершенно определенная зависимость содержания металлов в растениях от их содержания в почвах. Дальнейшее исследование болотных и водных растений показало, однако, что они концентрируют никель и кобальт независимо от их содержания в окружающей среде. Так, например, несмотря на «обычные» количества никеля и кобальта в болотных почвах, концентрация их в соответствующих растениях, например мхах, значительно выше обычной, а водные растения, водоросли и многие другие концентрируют никель и кобальт в десятки и сотни раз больше по сравнению с их содержанием в воде.

Подобное неодинаковое отношение растений к накоплению тяжелых металлов объясняется, вероятно, неодинаковой физиологической функцией их в различных организмах.

Значительная литература, посвященная вопросу выяснения физиологической роли никеля и кобальта, не дает окончательного ответа (Бровнер, 1937; Бренчли, 1938; Морстон, 1938, и других). Однако низкое содержание кобальта в некоторых австралийских, новозеландских и др. почвах приводит, как известно, к широко распространенному заболеванию мелкого рогатого скота, известному в различных местах под именем Busch sickness, coast disease и др. Кроме того, кажется совершенно установленным, что введение в рацион больных животных ничтожных количеств кобальта (никеля, меди) порядка 1 мг в день восстанавливает нормальное их развитие.

Среди растений неизвестны пока подобные поразительные случаи физиологического влияния никеля и кобальта.

Мы заметили, что одни и те же травянистые растения нормально развиваются как на почвах со средним содержанием никеля и кобальта, так и на почвах, содержащих в сотни раз бо́льшие количества этих металлов. Концентрация никеля (и отчасти кобальта) в этих случаях бывает огромна, достигая иногда 0.64% на зольный остаток.

Деревья, нам кажется, в отличие от травянистой растительности, ведут себя иначе. Большие концентрации никеля (кобальта) в почвах, вероятно, являются ядовитыми для лиственных деревьев и не причиняют никакого вреда хвойным. Этим, вероятно, объясняется отсутствие лиственных деревьев на серпентинитовых массивах среднего Урала (Высоцкий, 1904). Содержание никеля и кобальта в лиственных деревьях (в листьях) областей, не обогащенных этими металлами, является все же довольно постоянным и довольно значительным, достигающим $3.4 \cdot 10^{-4}$% никеля на живой вес листьев, при относительно низком содержании в других частях растения, не связанных с процессом вегетации. Эти факты говорят за то, что никель и кобальт в известных концентрациях являются необходимыми для роста и развития растений.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

3. Экспериментальные данные

Пытаясь подойти к исследованию распространения никеля и кобальта в растениях с геохимической точки зрения, подобно тому, как это сделано в отношении пород, руд и минералов, мы очутились перед необходимостью исследовать все, по крайней мере, самые распространенные виды растений.

Зная содержание никеля и кобальта в почвах, поверхностных водах и пр., мы приступили к изучению их содержания в растениях. Растения были взяты

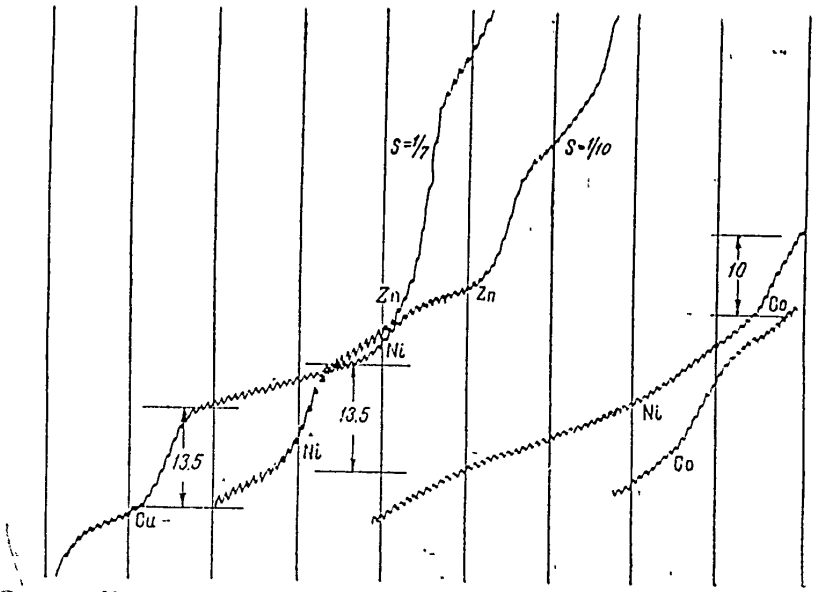


Рис. 10. Полярограмма 90. Анализ *Lemna polarhisa* из р. Остра, Ивангород

по их определенным географическим зонам и естественным средам обитания, в связи с определенными почвами, водоемами и т. п. Были взяты наиболее распространенные и, кроме того, чем-нибудь примечательные представители растительного мира, например, растения, богатые железом, марганцем, и т. п. Так, были взяты морские и речные водоросли, различные болотные растения, наиболее распространенные древесные и растительные виды и т. д.

В связи с этим мы попытались охватить своим исследованием следующие растения: 1) морские, 2) пресноводные, 3) болотные, 4) растения с подзолистых почв, 5) растения степной почвенной зоны.

Определение никеля и кобальта (и меди) производилось полярографическим методом, описанным раньше. Растения после определения живого и абсолютно сухого веса медленно сжигались в фарфоровых чашках на газовых горелках. Сжигание производилось небольшими навесками по 20—30 г при хорошем доступе воздуха во избежание образования летучих карбонильных соединений меди и никеля (см. Бертран, 1924; Зелинский, 1923; Монд, 1890, и др.). Зола вместе с остатками угля нейтрализовалась 5% серной кислотой и после удаления кислоты прокаливалась в электрическом муфеле при температуре не свыше 450—500°. После взвешивания зола растворялась в соляной кислоте, и раствор подвергался всем вышеописанным химическим операциям и исследовался полярографически (см. полярограммы 90, 97 и 38, на рис. 10, 11 и 12). В табл. 24 приведены данные по исследованию морских растений, собранных по преимуществу в Баренцовом, Черном и других морях.

Содержание кобальта в морских растениях колеблется от $6.6 \cdot 10^{-5}$ до $2.2 \cdot 10^{-6}$ % и в среднем равно $2.5 \cdot 10^{-5}$ %, а никеля от $8.2 \cdot 10^{-5}$ до $3.8 \cdot 10^{-6}$ %, и в среднем равно $3.0 \cdot 10^{-5}$ % на живой вес организма. Данные показывают, что содержание никеля и кобальта в живом веществе морских растений, как правило, во много раз превышает концентрацию этих металлов в морской воде

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Наблюдается также изменение соотношения между содержанием кобальта и никеля у растений, относящихся к различным семействам. Так, у *Fucaceae* это соотношение кобальта к никелю равно 1 : 2, у *Laminariaceae* и некоторых других оно в большинстве случаев равно 1 : 1. Наиболее сильными концентраторами никеля и кобальта являются представители семейств *Najadaceae* и *Potamogetonaceae*.

Следующим объектом нашего исследования была довольно обширная группа пресноводных растений. Сюда вошел, наряду с растениями, прикрепленными

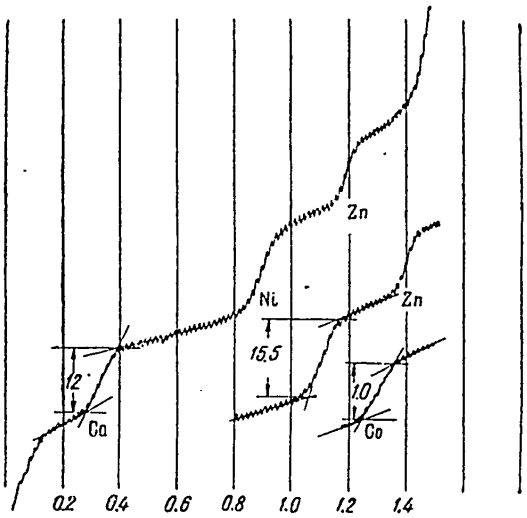


Рис. 11. Полярограмма 97. Анализ *Artemisia maritima*. II отд. з-да им. Буденного, Ростовской обл. Ум. I. 4

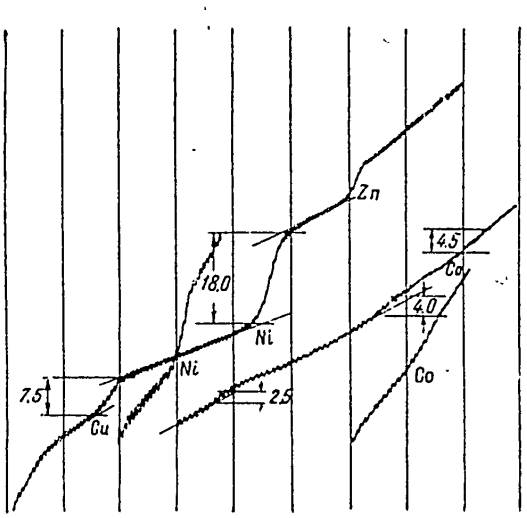


Рис. 12. Полярограмма 38. Анализ *Calamagrostis* sp. Воронежская к.-с. с.-х. станция. Ум. I. 4

ко дну, и ряд свободно плавающих, т. е. таких, питание которых не связано с грунтом, ряска, отчасти *Cladophora* и др. (табл. 25).

Из табл. 25 мы видим, что содержание никеля и кобальта в пресноводных растениях меньше содержания их в морских растениях, в некоторых случаях содержание их в пресноводных растениях выше. Содержание никеля в пресноводных растениях колеблется от $8.8 \cdot 10^{-5}$ до $1.7 \cdot 10^{-6}$% и в среднем равно $1.8 \cdot 10^{-5}$% на живой вес растения, а кобальта от $6.2 \cdot 10^{-5}$ до $2.4 \cdot 10^{-6}$% и в среднем равно $1.6 \cdot 10^{-5}$%. Таким образом, содержание никеля и кобальта в пресноводных растениях в полтора раза ниже среднего содержания их в морских растениях. Соотношение между содержанием кобальта и никеля в пресноводных растениях в большинстве случаев сохраняется 1 : 1, а у некоторых растений, как мы заметили, богатых марганцем, например, у *Trapa natans* (плоды), в золе плодов которой иногда содержится свыше 10% марганца, у ряски, содержащей иногда несколько процентов марганца и др., это соотношение резко сдвигается в сторону абсолютного увеличения содержания кобальта и равно 2 (1.5) : 1.

Приведенные нами в табл. 25 данные показывают также, что содержание никеля и кобальта далеко не одинаково в различных растениях, взятых из одного и того же водоема. Так, например, ряска из р. Остра содержит кобальта $1.6 \cdot 10^{-5}$ %, а *Ceratophyllum submersum* из того же водоема — $3.2 \cdot 10^{-5}$ % на живой вес растения и т. д. Как это видно из табл. 23 и 25, содержание никеля и кобальта в водных растениях довольно постоянно и всегда находится в концентрациях, легко определимых полярографическим методом. Становится совершенно очевидным, что нахождение никеля и кобальта в этих растениях находится в связи с постоянным их присутствием в природных поверхностных водах и илах. При этом, как мы уже об этом говорили, водные организмы обладают неодинаковой избирательной способностью к никелю и кобальту. Избн-

Таблица 24

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 24

Содержание Co и Ni в морских растениях (в %)

Семейство, вид	Место и дата сбора	Co			Ni			Соотношение Co/Ni
		в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	
Ulva lactuca (*Ulvaceae*)	Вашингтон. 1936 г.	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	1.4 : 1
Fucus serratus (*Fucaceae*)	Дальние Зеленцы. 1938 г.	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 2.5
Ascophyllum nodosum (*Fucaceae*)	Баренцово море .	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1 : 2
Laminaria saccharina Laminariaceae	» »	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	1 : 1
Alaria esculenta L. (*Laminariaceae*)	» »	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-6}$	1 : 1
Phyllaria dermatodea (*Laminariaceae*)	» »	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	2 : 1
Porphyra umbilicolis L. (*Bangiaceae*)	» »	—	—	—	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	—
Zostera marina (*Potamogetonaceae*)	Черное море, у Севастополя	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	1 : 1
Zostera nana Roth (*Potamogetonaceae*)	Каспийское море, 1935 г.	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1 : 1
Ruppia spiralis L. (*Najadaceae*)	Каспийское море, Кучук-Кайдак, 1935 г.	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	1 : 1

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 25

Содержание Co и Ni в пресноводных растениях (в %)

Семейство, вид	Место и дата сбора	Co			Ni			Соотношение Co:Ni
		в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	
Cladophora sauteri Kürz (*Cladophoraceae*)	Оз. Васильевское, Московской обл. 1938 г.	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	1 : 2
Fontinalis antipyretica L. (*Fontinalaceae*)	Р. Москва у Звенигорода 1936 г.	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 1.6
Typha latifolia L. (*Typhaceae*)	Р. Москва	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1 : 1.6
Scirpus silvatica L. (*Cyperaceae*)	То же	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$	1 : 1
Ceratophyllum demersum (*Ceratophyllaceae* L.)	Староселье 1936 г.	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.3
Hydrocharis morsus L. (*Hydrocharidaceae*)	Р. Днепр	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.4
Nuphar luteum Sm. (*Nymphaceae*)	То же	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.3
Nymphaea alba L. (*Nymphaceae*)	То же	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 1
Sagittaria sagittifolia L. (*Alismataceae*)	То же	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.7
Sium latifolium L. (*Umbeliferaea*)	Староселье. 1936 г. Р. Днепр	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	1 : 1
Scirpus lacustris L. (*Cyperaceae*)	То же	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.3
Spirogyra crassa Kutth. (*Zygnemaceae*)	То же	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$	1 : 1
Salvinia natans (*Salviniaceae*)	То же	—	—	—	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	—
Lemna polyrhiza L. (*Lemnaceae*)	Р. Остер (приток Десны), 1936 г.	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1.5 : 1
Ceratophyllum submersum L. (*Ceratophyllaceae*)	То же	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	1.5 : 1
Trapa natans L. (*Onagraceae*)	Староселье. 1928 г. Р. Днепр	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	2 : 1
Mangeotia sp. (*Zygnemaceae*)	Звенигород. 1936 г. Р. Москва	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

рательная способность водных растений в подавляющем большинстве случаев выше по отношению к кобальту, чем к никелю. Это видно хотя бы из того, что содержание никеля в поверхностных водах и илах в два-три раза выше содержания кобальта, вместе с тем соотношение между содержанием кобальта и никеля в водных растениях равно одному, а в некоторых случаях кобальта в два раза больше никеля.

Интересно одновременно отметить, что морские и пресноводные растения менее усваивают из растворов и грунтов медь, чем это наблюдается для никеля и кобальта. Так, например, *Ruppia spiralis* содержит меди $8.0 \cdot 10^{-4}\%$, никеля $1.9 \cdot 10^{-3}\%$ и кобальта $1.6 \cdot 10^{-3}\%$ на золу. *Fucus serratus* содержит меди $5.0 \cdot 10^{-4}\%$, никеля $1.3 \cdot 10^{-3}\%$ и кобальта — $5.3 \cdot 10^{-4}\%$; *Cerafophyllum demersum*—меди — $3.9 \cdot 10^{-4}\%$, никеля $5.7 \cdot 10^{-4}\%$ и кобальта $4.3 \cdot 10^{-4}\%$, и т. д. Между тем содержание меди в воде, в которой были собраны растения, в два раза выше содержания никеля.

Подобное явление наблюдалось и во многих других водных растениях, в частности, в свободно плавающих, риске и др., где, как было установлено, содержание никеля и кобальта почти всегда выше содержания меди. Совершенно другие соотношения наблюдаются между медью, никелем и кобальтом, как это увидим, у растений суши.

В табл. 26 мы приводим данные по исследованию некоторых болотных растений. Болотные растения, как мы видим, отличаются менее значительным содержанием кобальта, чем пресноводные растения. Содержание кобальта в болотных растениях в среднем равно $8.5 \cdot 10^{-6}\%$ на живое вещество растения. Однако содержание никеля в этих растениях, примерно, равно его содержанию в пресноводных растениях, т. е. порядка $1.5 \cdot 10^{-5}\%$. Соотношение между содержанием кобальта и никеля у болотных растений, таким образом, равно 1 : 2 (3). Это соотношение резко нарушается у мха — *Hypnum Schreberi*, собранного на Урале над никелевым месторождением (Уфалей, Тюленевский никелевый рудник). Соотношение между кобальтом и никелем в этом случае равно 1 : 15, что является, как увидим дальше, обычным явлением в растениях, растущих над никелевыми месторождениями. Не останавливаясь подробно над обсуждением полученных результатов по распространению никеля и кобальта в отмеченных трех группах растений, приводим в табл. 27 анализы растений подзолисто-почвенной зоны, собранные в Московской и других областях.

Приведенные в табл. 27 растения собраны по преимуществу с типичных подзолистых почв, характерных для северных областей Советского Союза. Среди них преобладают деревья. Подобный выбор сделан умышленно, ибо они являются главными представителями растительного мира в этих широтах. Лесные породы составляют основную массу живого вещества на земной поверхности (А. П. Виноградов) и являются решающим биогеохимическим фактором в миграции никеля и кобальта в биосфере.

Содержание никеля и кобальта в наиболее распространенных видах деревьев — сосне, ели, березе, осине и др.—колеблется: в листьях—никеля от $3.2 \cdot 10^{-4}\%$ до $3.2 \cdot 10^{-5}\%$, кобальта от $4.5 \cdot 10^{-5}\%$ до $6.1 \cdot 10^{-6}\%$; в древесине—никеля от $8.7 \cdot 10^{-5}\%$ до $5.0 \cdot 10^{-7}\%$ и кобальта от $3.5 \cdot 10^{-6}\%$ до $1.0 \cdot 10^{-6}\%$ на живое вещество. Среднее содержание никеля в древесине, составляющей основную массу дерева, по всем имеющимся данным, равно $1.1 \cdot 10^{-5}\%$ на живой вес, а кобальта — $3.2 \cdot 10^{-6}\%$.

В большинстве случаев соотношение между содержанием кобальта и никеля в древесине деревьев с подзолистых почв сохраняется 1 : 3 (4). Содержание никеля и кобальта в растениях, паразитирующих на деревьях (грибах и лишайниках), равно среднему содержанию их в деревьях. Соотношение кобальта к никелю в грибах и лишайниках соответствует соотношению их содержания в деревьях. Это соотношение кобальта к никелю нарушается в сторону относительного увеличения содержания кобальта в *Anaptychia ciliaris* (L) Kurb. и равно 2 : 1, что, вероятно, имеет связь со значительным содержанием марганца в лишайнике.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 26

Содержание Co и Ni в наземных растениях (в %)

Семейство, вид	Место сбора и дата	Co			Ni			Соотношение Co/Ni
		в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	
Hypnum Schreberi (*Hypnaceae*) *Will.*	Уфалей. 1938 г. . .	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	1 : 15
Hypnum orista castrensis	Звенигород. 1936 г.	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	1 : 2
Hypnum Schreberi Will.	То же	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Carex rostrata (*Cyperaceae*)	То же	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-6}$	1 : 2
Vaccinium vitis idaea (*Ericaceae*)	Дальние Зеленцы. 1938 г.	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	1 : 3
Empetrum nigrum L. (*Empetraceae*)	То же	—	—	—	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	—
Salix glauca L. (*Salicaceae*)	То же	—	—	—	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	—
Polygonum amphibium (*Polygonaceae*)	Староселье. 1936 г.	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Acorus calamus L (*Araceae*)	То же	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	1 : 3
Rumex hydrolapatum Hyds (*Polygonaceae*)	То же	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.5
Carex intermedia Good. (*Cyperaceae*)	То же	—	—	—	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	—
Rumex aquaticus L. (*Polygonaceae*)	Дер. Карабазол. 1935 г.	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 2
Cicuta virosa L (*Umbeliferae*)	Старица. 1935 г. .	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 1.5

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

В наших данных, как и в данных Г. Бертрана, приведенных на стр. 115 и далее, наблюдается резкое нарушение соотношения между содержанием кобальта и никеля в почках и листьях деревьев в сторону значительного увеличения содержания в них никеля. Так, для листьев это соотношение в среднем равно 1 : 20, а в почках осины 1 : 40. Содержание никеля в листьях осины достигает почти наибольших количеств, известных для растений подзолистой зоны. Отмечается заметное повышение содержания никеля и кобальта в листьях дуба (Останкино) осеннего сбора по сравнению с их содержанием в листьях летнего сбора. Содержание никеля и кобальта в целых травянистых растениях, вероятно, близко к их среднему содержанию в деревьях. В хвойных деревьях, растущих над месторождениями никеля и др., содержание никеля (Тюленевский рудник, Уфалеевский район) в несколько раз превосходит содержание его в хвое деревьев, растущих на подзолистых почвах, не обогащенных этими металлами. Чрезвычайно интересно отметить также, что соотношение между содержанием кобальта и никеля в некоторых отмеченных здесь растениях не вполне соответствует соотношению их в подзолистых почвах. Это несоответствие особенно резко проявляется в листьях и почках деревьев и в лишайнике *Anaptychia ciliaris*.

Следует отметить, как интересный факт, что почки осины, по нашим определениям, концентрируют вместе с никелем значительное количество меди — $3.0 \cdot 10^{-2}$% на золу, а упомянутый лишайник, как нам удалось установить, содержит вместе с кобальтом марганец.

Следующей серией исследованных нами растений являются растения почв степной зоны. В табл. 28 мы одновременно приводим данные анализа растений, собранных на почвах, отличающихся резко различным содержанием никеля и кобальта. Нам удалось установить одновременно содержание этих металлов в растениях с «нормальных» степных почв, с черноземов, каштановых почв и др., и в растениях тоже со степных почв, но связанных непосредственно с ареалами рассеяния никелевых месторождений (см. табл. 29).

Содержание никеля и кобальта в растениях, приведенных в табл. 28, которые были собраны на различных степных почвах, не связанных с естественным обогащением этих металлов, с месторождениями, соответствующими породами и т. п., колеблется от $6.2 \cdot 10^{-5}$ до $1.6 \cdot 10^{-6}$% для никеля и от $2.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.2 \cdot 10^{-6}$% для кобальта на живой вес. Соотношение между содержанием кобальта и никеля при этом равно 1 : 3 (4). Интересно отметить, что соотношение между содержанием кобальта и никеля в соответствующих степных почвах, с которых были собраны растения, равно 1 : 5 (6), а в нижних горизонтах почв 1 : 4. Таким образом, соотношение никеля и кобальта в подзолистых и степных почвах соответствует в достаточной степени соотношению их в растениях, т. е. содержание никеля и кобальта в наземных растениях как бы коррелируется с их содержанием в почвах, чего не наблюдается, например, в болотных растениях.

Огромная концентрация никеля и довольно заметная концентрация кобальта травянистыми растениями, собранными над никелевыми месторождениями на Южном Урале, совершенно выходят за пределы известных их концентраций растениями в «нормальных» условиях. Мы имели возможность убедиться, что травянистые растения довольно хорошо развиваются на почвах, содержащих значительные количества никеля и кобальта. Наблюдая великолепное развитие этих растений на почвах, содержание никеля в которых в сотни раз превышает их почвенные кларки, невольно начинаешь думать, что эти металлы, может быть, благоприятствуют их развитию. Этого совершенно нельзя сказать о лиственных деревьях, жалкие и похожие на кустарники представители которых встречаются иногда в зоне никелевых месторождений в Уфалейском районе. Среди них нам удалось наблюдать лишь березу и ольху. Анализ листьев такой ольхи показал содержание никеля, мало отличающееся от среднего его содержания в листьях ольхи с подзолистых почв Московской области. Наоборот, хвоя сосны, растущей буквально рядом с упомянутой ольхой, там же над никелевыми месторождениями на Урале,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 27

Содержание Co и Ni в разных частях растений (в %)

Семейство, вид	Место и дата сбора	Co			Ni			Соотношение Co/Ni
		в золе	в сух. вещ	в жив. вещ.	в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	
Populus tremula L. (*Salicaceae*) (осина)								
в листьях	Пушкино, окрестности Москвы. 1936 г.	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	1 : 20
в почках	То же	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	1 : 40
в коре	»	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3.5
в древесине	»	—	—	—	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	—
Tilia cordata L.								
в листьях	То же	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1 : 3
в древесине	»	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1 : 4
Betula verrucosa Ehrh. (береза)								
в листьях (летний сбор)	То же	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	1 : 25
в древесине	»	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	1 : 3
в листьях (осенний сбор)	»	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1 : 20
Pinus silvestris L. (сосна)								
в хвое	Уфалей. 1938 г.	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-4}$	1 : 13
в хвое	Останкино 1936 г.	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 6
в древесине	То же	—	—	—	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	—
Alnus glutinosa Gaertn (ольха)								
в листьях	Уфалей 1938 г.	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	1 : 20
в листьях	Пушкино 1936 г.	—	—	—	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	—
в древесине	То же	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	1 : 10
Quercus sessiliflora Salisb. (дуб)								
в листьях (осенний сбор)	То же	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1 : 18
в древесине	»	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.5
в листьях (летний сбор)	»	—	—	—	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	—
в желудях	»	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	1 : 3

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Picea (*vulgaris*) *exelsa* Link (ель)								
в хвое	Пушкино 1936 г.	—	—	—	$7.9 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	—
в древесине	То же	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-6}$	1 : 2.5
Fomes igniárius Fries.								
гриб-трутовик с дуба	То же	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Fomes igniarius Fries								
гриб-трутовик с осины	Сергиев скит. 1938 г.	—	—	—	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	—
Anaptychia ciliaris (L.) Kürb.								
лишайник с осины	То же	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	2 : 1
Evernia prunastri (L) Ach.								
лишайник с ели	То же	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Ushea sp.								
лишайник с ели	То же	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 2
Juniperus sibirica Burgsd. (*Pinaecae*)	Тундра. Дальние Зеленцы 1938 г.	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-5}$	1 : 5
	В травянистых растениях, собранных на подзолистых почвах							
Equisetum silvaticum L.	Звенигород. 1936 г.	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	1 : 4.5
Canabis sativa L (*Canabinea*)	Кожла-Сала, Марийской АССР 1936 г.	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	1 : 6
Trifolium pretense L. (*Leguminosae*)	То же	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	1 : 5

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 28

Содержание Co и Ni в степной и солончаковой растительности (в %)

Семейство, вид	Место сбора	Co			Ni			Соотношение Co/Ni
		в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	
Stipa capillata L. (*Gramineae*)	Степной чернозем. Аккермановское никелевое месторождение	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-1}$	$8.1 \cdot 10^{-2}$	1 : 23
Stipa capillata L.	Обыкновенный чернозем. К.-С. Воронежская сельскохозяйственная станция	$2.2 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$8.7 \cdot 10^{-1}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	1 : 4
Stipa Lessingiana L.	Степной чернозем. Шелектинское никелевое месторождение	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	1 : 14
Artemisia maritima L. (*Compositae*)	Там же	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{-}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	1 : 24
Artemisia maritima L.	Степной чернозем. Аккермановское никелевое месторождение	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$	1 : 30
Artemisia maritima L.	Приазовский чернозем. Завод им. Буденного	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	1 : 5
Euphorbia virgata W. K. (*Euphorbiaceae*)	Степной чернозем. Аккермановское никелевое месторождение	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1 : 17
Poligonum aviculare L. (*Poligonaceae*)	Там же	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$	1 : 8
Galatella villosa L. (*Compositae*)	Степной чернозем. Шелектинское никелевое месторождение	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	1 : 10
Lecanora fraticulosa Elem. (*Lecanoraceae*)	Почвы Батамшинского никелевого месторождения	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	1 : 22
Salsola kali L. (*Chenopodiaceae*)	Светло-каштановые почвы. Сев. Кавказ	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Calamagrostis sp. Roth (*Gramineae*)	Обыкновенный чернозем. К.-С. Воронежская сельскохозяйственная станция	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Poa agrostis sp.	Луговая почва. Тамбовская обл.	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1 : 3.5
Salsola soda L.	Солончаковая почва. Сев. Кавказ	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	1 : 3
Salicornia herbacea	Солончаковая почва. Пойма р. Хата-Сала	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	1 : 3
Equisetum arvense L. (*Equisetaceae*)	Староселье	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	1 : 4
Corispermum hyssopifolium (*Chenopodiaceae*) Juss.	Там же	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	1 : 2.3
Artemisia scoporia W. K.	»	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	1 : 3.6
Zea mays L. (*Gramineae*)	»	—	—	—	$8.1 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	—

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

показала определенное концентрирование никеля против обычного его содержания. Очевидно, лиственные деревья не способны отходить от известного оптимума никеля и, вероятно, кобальта, известного в их организме (табл. 27), и потому вымирают на почвах, обогащенных этими металлами. Хвойные же деревья, как мы уже отмечали выше, в этих условиях развиваются нормально.

Заканчивая изложение данных о распространении никеля и кобальта в растениях, следует отметить весьма интересный факт, заключающийся в том, что содержание меди в травянистых растениях суши в несколько раз превосходит содержание в них никеля, чего никогда не наблюдалось у морских и пресноводных растений. Наиболее значительная относительная концентрация меди особенно выражена у некоторых болотных и прибрежных растений. Так, например, *Rumex hydrolapatum* (Huds) содержит меди $1.2 \cdot 10^{-3}$%, а никеля — $1.6 \cdot 10^{-4}$% на зольный остаток растения. *Cicuta virosa* L. — меди $1.0 \cdot 10^{-2}$%, а никеля — $5.0 \cdot 10^{-4}$% и т. д. Грибы-трутовики (Polyporaceae) также отличаются довольно значительной концентрацией меди при одновременном среднем содержании никеля и кобальта. Содержание меди в деревьях примерно равно содержанию ее в наземных травянистых растениях.

4. Распространение никеля и кобальта в животных организмах

Широкое распространение никеля и кобальта в почвах, растениях, пищевых продуктах и др. естественным образом привело к открытию этих металлов в организме человека и животных. Первые указания на присутствие никеля в животных были сделаны В. И. Вернадским в 1922 г. Затем появились работы Г. Бертрана и М. Машбефа (1925), П. Дютуа и К. Цбинден (1929, 1930), Х. М. Фокса и Х. Ремеджа (1931), Х. Ремеджа (1936), Р. Поле (1936), Д. Малюга (1939), И. и В. Поддак (1939) по количественному определению никеля и кобальта в различных животных, человеческих органах и тканях и т. п. Кроме того, существует еще целый ряд качественных их определений. Так, А. Мартин (1929) нашел следы никеля в костях быка и др., П. Дютуа и Х. Цбинден (1929, 1930) обнаружили спектрографическим методом присутствие никеля и кобальта в золе крови и некоторых человеческих органов (панкреас и др.), Фокс и Ремедж (1930) нашли никель и кобальт в целом ряде животных, И. Невель и Е. Мак Коллюм (1931) нашли следы никеля спектрографическим методом в крабе, макрели, сельди, лососе и др., Ф. И. Стер и К. А. Эльвехим (1933) изучали (колориметрическим методом с натрий 2, 3, 6-нафтолдисульфонатом) распределение кобальта в различных органах животных при его искусственном введении. Х. Ремедж (1936) нашел спектрографическим методом никель в печени, селезенке и мозге овцы и т. п. Все подобные качественные определения не дают представления об общем содержании никеля и кобальта в животных и имеют поэтому ограниченное значение.

Пытаясь дополнить эти далеко не многочисленные сведения по распространению никеля и кобальта в животных, мы произвели ряд дополнительных определений этих элементов в морских животных и в некоторых других. Данные мы приводим в табл. 29.

Анализируя все данные по распространению никеля и кобальта в животных, мы приходим к заключению, что содержание их в наземных животных ниже, чем в морских. Содержание никеля и кобальта в различных органах и тканях наземных животных чрезвычайно сильно колеблется — никеля от $1.0 \cdot 10^{-5}$% до следов и кобальта от $7.5 \cdot 10^{-5}$% до $1.0 \cdot 10^{-6}$% на живой вес организма. При этом, как правило, содержание кобальта в несколько раз выше содержания никеля. Среднее содержание никеля в наземных животных, вероятно, близко к $1.0 \cdot 10^{-6}$%, а кобальта к $2.0 \cdot 10^{-6}$%. Содержание никеля и кобальта в наземных насекомых удивительно напоминает среднее содержание их в наземных растениях и равно $2.5 \cdot 10^{-5}$% для никеля и $5.0 \cdot 10^{-6}$ для кобальта. При этом соотношение между содержанием кобальта и никеля также соответствует соотношению их в растениях и в среднем равно 1 : 4 (5).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Содержание Co и Ni в животных организмах (в %)

Таблица 29

Организм	Происхождение	Co			Ni			Соотношение Co Ni
		в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	в золе	в сух. вещ.	в жив. вещ.	
Gadus morrhua L. (*Gadidae*) (треска)	Дальние Зеленцы. 1938 г.	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	3 : 1
Gadus morrhua L. (треска-мальки)	Там же	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 2
Gadus virens L. (пикша)	»	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	1 : 2
Gadus aeglefinus L. (краб)	»	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	1 : 1.5
Hyas areneus hoski, Bir	»	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 1.3
Cardium celiamum (*cardiidae*)	Кольский залив	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3.5
Pecten islandicus (*Pectinidae*)	Там же	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Mytilus edulis (*Mytilidae*)	»	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 1.4
Ascidia obliqua (*Ascidiidae*)	»	$7.1 \cdot 10^{-}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Arenicola maritima (*Arenicolidae*)	»	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	1 : 2
Asteria rubens (*Asteriidae*)	Дальние Зеленцы. 1938 г.	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	1 : 1.5
Cucumaria frondosa (*Cucumariidae*)	Там же	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Insecta: Anisoplia segetum (*Scarabacidae*)	Киев. 1938 г. (Староселье)	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Cybister laterimarginalis (*Dytiscidae*)	Там же	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 0^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1 : 3
Lucanus cervus L. (*Lucanidae*)	»	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	1 : 5

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Содержание никеля в морских организмах колеблется от $1.5 \cdot 10^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{-6}$% на живой вес и кобальта от $2.0 \cdot 10^{-4}$% до следов. Среднее содержание никеля в морских организмах равно $1.6 \cdot 10^{-4}$% и кобальта $8.0 \cdot 10^{-5}$% на живой вес. Интересно отметить, что соотношение между содержанием кобальта и никеля у морских животных в среднем равно 1 : 2 (3) .[1] При этом, как правило, содержание никеля и кобальта в рыбах меньше содержания их в *Mollusca* и др. Отмечается также в наших анализах (табл. 29), как и в работе Р. Поле (1936), большая концентрация никеля в *Cardium*, а также в *Arenicola maritima*. Источником никеля для этих организмов является морской ил, обогащенный никелем. Соотношение между содержанием кобальта и никеля в этих животных напоминает их соотношение в морских илах, равное 1 : 4.

Необходимо будет отметить также, что содержание меди в исследованных нами морских организмах меньше содержания никеля. Так, в *Cardium celiamum* содержание никеля в среднем равно $1.5 \cdot 10^{-4}$%, а меди $1.2 \cdot 10^{-4}$% на живой вес. Среднее соотношение никель : медь равно 1 : 1.5 (2). Таким образом, значительное содержание никеля и относительно большое содержание кобальта в морских организмах можно объяснить вполне вероятной их физиологической функцией в крови морских животных (дыхательная функция) подобно тому, как это известно для меди. Имеющиеся немногочисленные данные по распространению никеля и кобальта в пресноводных насекомых показывают, что среднее содержание никеля и кобальта примерно в два раза меньше содержания их в наземных насекомых. Соотношение между содержанием кобальта и никеля при этом равно 1 : 3.

5. Распространение никеля и кобальта в некоторых органогенных образованиях, углях, нефтях и др.

Исследование распространения никеля и кобальта в органогенных образованиях представляет большой интерес в связи с изучением генезиса углей нефтей и битумов. В настоящее время вопросы происхождения углей, битумов, некоторых битуминозных сланцев и т. п. в значительной степени разрешены. Совершенно определенно установлена их связь с теми или иными органическими остатками былого живого вещества. И эти своеобразные остатки углистых и других веществ являются свидетелями могучей созидательной деятельности организмов в прошлом.

После того как К. Краут впервые в 1906 г. обнаружил никель и кобальт в бурых углях из Биттерфельда и в некоторых торфах, нахождение этих металлов в подобных образованиях сделалось обычным явлением. Анализы В. М. Кострыкина (1936), данные В. М. Гольдшмидта (1933), ряд наших определений и некоторые другие позволяют установить известные колебания и среднее содержание никеля и кобальта в углях, которое для никеля колеблется от $8.0 \cdot 10^{-2}$ до $5.2 \cdot 10^{-4}$% и в среднем равно $1.0 \cdot 10^{-3}$%, а для кобальта — от $1.5 \cdot 10^{-2}$ до $1.0 \cdot 10^{-4}$% и в среднем равно $2.5 \cdot 10^{-4}$% на абсолютно сухое вещество угля.

Пытаясь установить более точно соотношения между никелем и кобальтом (медью) в углях, мы произвели исследование смеси зол некоторых углей уральских месторождений (Егоршинское, Челябинское и др.). Было получено $1.3 \cdot 10^{-2}$% никеля, $2.5 \cdot 10^{-3}$% кобальта и $1.6 \cdot 10^{-2}$% меди в зольном остатке углей. Соотношение между содержанием кобальта, никеля и меди равно 1 : 5 : 6. Это соотношение напоминает соотношение этих металлов в наземных растениях и, в частности, соотношение их содержания в травянистых растениях и в древесине.

Никакие процессы выщелачивания, окисления и др., в силу которых происходит иногда значительное изменение концентрации этих металлов в золе

[1] В работе J. и W. Noddack (1939) содержание Ni в 9 видах морских животных колеблется от $3.0 \cdot 10^{-5}$ до $3.8 \cdot 10^{-5}$% и Co от $5.0 \cdot 10^{-6}$ до $7.0 \cdot 10^{-4}$ на сухое вещество. Отношение Co : Ni равно 1 : 1 (30).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

углей, не смогли изменить соотношения этих металлов, которое, вероятно, существовало при их образовании вначале.

Данных по определению никеля и кобальта в нефтях, битумах и т. п. значительно меньше, но все же на основе работ Е. де Голье (1924), В. Рамсая (1924), А. Е. Дюнстена (1924), Л. А. Гуляевой (1941) и др. можно установить среднее значение для содержания никеля, которое колеблется от $2.5 \cdot 10^{-2}$ до $1.0 \cdot 10^{-4}\%$ и в среднем, из 35 определений, равно $1.0 \cdot 10^{-3}\%$ и для кобальта — от $7.0 \cdot 10^{-2}\%$ до следов. Соотношение между содержанием кобальта и никеля равно при этом 1 : 6 [10] [1], что отличает их соотношение в углях и близко напоминает соотношение их содержания в морских илах.

6. Выводы по распространению никеля и кобальта в организмах и в некоторых биогенных образованиях

1. Исследование растений по определенным средам их обитания (морские, пресноводные и др.), по географическим зонам и т. д. позволило вскрыть некоторые закономерности, в особенности в содержании в них никеля и кобальта. Так, содержание никеля и кобальта в морских растениях выше содержания их в пресноводных, болотных и других растениях. Исключение составляет более высокое содержание никеля и кобальта в растениях с никелевых и других месторождений, в листьях деревьев и т. д. Содержание кобальта в водных растениях соответственно равно содержанию никеля, а в болотных растениях содержание кобальта в два-три раза ниже содержания никеля.

Содержание никеля и кобальта в растениях с подзолистых почв, по преимуществу в древесине деревьев, в два раза ниже содержания их в растениях со степных почв. При этом соотношения между содержанием кобальта и никеля почти одинаковы и равны 1 : 3 (5) (табл. 27, 28).

Содержание Ni в живом веществе организмов (среднее из 232 проб) равно $5.2 \cdot 10^{-5}$ и Co (среднее их 164 проб) $1.7 \cdot 10^{-5}\%$. Соотношение Co:Ni в живом веществе равно 1 : 3.

2. Содержание меди в морских растениях обычно меньше содержания никеля и кобальта в 2—3 и более раз. Содержание меди в пресноводных растениях равно содержанию никеля, а в болотных и прибрежных и в некоторых сухопутных медь преобладает над никелем иногда в десятки раз (*Cicuta virosa* и др.).

3. Значительная концентрация никеля и кобальта травянистыми растениями и хвойными деревьями, растущими над никелевыми месторождениями, в известной мере отражает содержание этих металлов в соответствующих почвах и никележащих породах.

Относительная концентрация никеля и кобальта в зеленых частях растений, в листьях, почках и т. п. по сравнению с их содержанием в стволе, стебле и др. объясняется очевидной физиологической их ролью для роста растений. При этом избыток никеля, кобальта и других тяжелых металлов, не потребляемых семенами, почками и др., скопляется в отмирающих частях растений — в коре и листьях к концу вегетационного периода.

4. Наблюдается относительная концентрация кобальта по сравнению с содержанием никеля и меди в водных растениях, богатых марганцем (*Zostera*, *Trapa natans*), что удивительно повторяет наблюдаемое очень часто совместное обогащение этих двух металлов в биосфере.

5. Содержание никеля и кобальта в наземных животных меньше содержания их в морских животных. Соотношение между содержанием кобальта и никеля в наземных животных (исключая насекомых) равно 2 : 1, а в морских (бентос), наоборот, 1 : 2 (3).

Пелагические животные содержат никеля и кобальта значительно меньше, чем животные морского бентоса.

---

[1] По нашим данным соотношение между содержанием Co (1.0·10—4%) и Ni (5.5·10—4%) в ухтинской нефти равно 1 : 6.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

6. Очень близкое сходство соотношений содержания кобальта и никеля в углях и наземных растениях, в древесине, в травянистых растениях и т. д. характеризует собою происхождение углей и, кроме того, говорит о чрезвычайно устойчивых формах соединений этих металлов в углях, что обеспечивает сохранение их соотношения на протяжении долгого геологического времени.

Соотношение содержания кобальта и никеля в нефтях равно 1 : 6 (10). чрезвычайно напоминает их соотношение в морских илах и дает повод предполагать о тесной связи этих природных тел в прошлом.

VI. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ИЗУЧЕНИЮ МИГРАЦИИ РАССЕЯННЫХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В БИОСФЕРЕ

Химические элементы в верхней части земной коры находятся в постоянной миграции. В отношении некоторых из них уже давно были выведены точные (для отдельных регионов) цифровые данные, которые вошли в общий баланс континентальной денудации. Так, Ф. Кларк и его ученики довольно основательно изучили ряд рек американского континента: Миссисипи, Амазонку и др., О. Лекан и Н. Эриксон — реки Скандинавии и т. д. Основными компонентами химической и общей денудации, которые были изучены, являлись органические вещества, CO_2, SO_4, NO_3, Cl, Ca, Mg, Na, K, Si, Al и отчасти железо. К сожалению, из-за отсутствия чувствительных методов данные по содержанию железа и некоторых других тяжелых металлов в природных водах получались не систематически и по преимуществу в тех случаях, когда воды были обогащены этими металлами или вследствие промышленного загрязнения рек (Рейн и др.), или вследствие наличия месторождений в бассейнах этих рек. Поэтому вопрос миграции тяжелых металлов в верхней части земной коры вместе с поверхностными водами оставался и остается до настоящего времени одним из слабоизученных. Исследование миграции никеля и кобальта в биосфере нельзя производить помимо изучения содержания этих металлов в природных водах, грунтовых, почвенных, поверхностных водах и т. п., ибо без соответствующих данных совершенно невозможно делать геохимические сообщения касательно этих двух металлов.

Природные воды осуществляют движение химических элементов в верхней части земной коры. Они как бы стремятся выравнять существующее всегда неравенство концентраций химических элементов между системами — порода $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ природный раствор. Но это неравенство остается всегда, так как воды при известных физико-химических условиях непрерывно освобождаются от растворимых веществ.

Нам удалось установить, что среднее содержание никеля в природных поверхностных водах невелико и равно $3.4 \cdot 10^{-7}\%$, а кобальта $2.1 \cdot 10^{-7}\%$.

Содержание этих металлов в почвах в тысячи раз превосходит содержание их в природных водах. Таким образом, несмотря на то, что почвы подвергаются наиболее активному растворяющему действию дождевых и снеговых вод, они на протяжении геологического времени сохраняют известный запас химических элементов, очень часто более богатый, чем соответственно в некоторых осадочных породах, на которых образовались почвы. Во многих случаях можно наблюдать концентрацию в почвах железа, марганца, никеля, кобальта, алюминия, фосфора и других химических элементов непосредственно в верхнем горизонте или в виде всевозможных конкреций, ортштейнов, ортзандов и т. п. Совершенно определенное и притом, вероятно, довольно постоянное содержание никеля и кобальта в реках говорит о непрерывном выносе из почв этих металлов в моря и океаны, морские и речные илы и т. п. Следовательно, почвы, чтобы сохранить свой постоянный состав, который является главным условием постоянного плодородия (в природных условиях), должны непрерывно черпать все новые и новые запасы никеля, кобальта, железа, фосфора и др. из постоянно притекающих грунтовых, глубинных и других подземных вод, всегда обогащенных этими элементами.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Говорят, что после засухи наступающий более благоприятный в метеорологическом отношении год отличается исключительно обильным урожаем. Смысл этого явления совершенно понятен, так как вследствие разности температур и капиллярного поднятия грунтовые воды восходят к поверхности земли и, испаряясь, отдают почвам растворенные в них питательные вещества. В засушливых степных областях сила этого процесса настолько велика, что в верхних слоях почвы могут концентрироваться химические элементы в несколько раз больше по сравнению с их содержанием в подпочвах. Так, например, содержание никеля и кобальта в горизонте A_1 от 0 до 5 см в степной почве Шелектинского никелевого месторождения на Южном Урале в 5 раз выше содержания их в горизонте B_1 на глубине 1 м и т. д.

Таким образом, почва является могучим фактором, поддерживающим известный оптимум содержания химических элементов в самой верхней части земной коры, оптимум, к которому на протяжении многих веков в известной мере приспосабливались растения и который так важен для их нормального развития. Миграция никеля и кобальта и других тяжелых металлов — железа, марганца и т. д. по горизонтам, в подзолистом почвенном профиле и особенно в таком, где наблюдаются своеобразные явления рудообразования, т. е. образования ортштейнов и ортзандов, очень напоминает собой этот процесс в большом плане образования вторичных железных и других месторождений тяжелых металлов. Если он происходил или происходит в зоне активного выветривания горных пород — перидотитов, габбро-диабазов, порфиритов и др., богатых этими металлами и где растворенные продукты выветривания не находят стока в реки и т. п., то здесь имеется возможность образования месторождения. Растворы, обогащенные железом, никелем, кобальтом и др., просачиваясь в толщи обломочных рыхлых пород, кремневых конгломератов (так называемые белики на Урале), задерживаясь у известняков в зоне распространения пестроцветных и других глин, освобождаются от этих элементов. При значительно высоком pH они выпадают и образуют месторождение. Характерно, что в этом большом профиле до глубины 22 м наблюдается известная закономерность в распределении никеля и кобальта, т. е. известное понижение никеля и кобальта в почвенном горизонте A_1 по сравнению с их содержанием в горизонте A_0 и затем новая концентрация их в зоне образования железных руд.

Для характеристики этого процесса мы приводим данные анализов пород по вертикальному профилю над II Поскотинским рудником Алапаевского железорудного месторождения на Среднем Урале (табл. 30).

Анализируя данные этой таблицы, мы отмечаем повышенное содержание никеля в почвенном горизонте A_0 от 0—2 см по сравнению с его содержанием в пробе, взятой на глубину 5 см. Такое содержание никеля в самой верхней части почвенного слоя лесной подстилки объясняется заметным его содержанием в органических остатках. Содержание никеля и кобальта в горизонте B_2 на глубине 100 см выше содержания их в горизонте A_1 от 0—5 см. На глубине 3 и 6 м наблюдается его дальнейшее снижение, что особенно ясно наблюдается в слабо битуминизированной глине, достигая для никеля значения $3.3 \cdot 10^{-3}\%$. Содержание меди в этом случае несколько повышается. В последующих горизонтах наблюдается резкое увеличение содержания кобальта, никеля и меди с глубиной, достигая максимальных значений в зеленой глине и в железной руде — на глубине 16—18 м, а затем такое же резкое снижение их содержания (никеля) в пестроцветных глинах у известняков и особенно в самих известняках. Чрезвычайно интересно сравнить соотношения между кобальтом, никелем и медью во взятом нами профиле. Так, если соотношение их в почвенном горизонте напоминает известное нам соотношение никеля, кобальта и меди в подзолистом профиле Лесной дачи Тимирязевской сельскохозяйственной Академии (см. стр. 92), то в нижележащих горизонтах отмечается резкое повышение содержания никеля, что весьма характерно в тех случаях, когда образование месторождения связано с выветриванием ультраосновных пород, богатых никелем (серпентиниты и др.). Содержание кобальта в этом случае достигает максимальных значений в зеленой глине, а никеля в железной руде.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 30

Содержание Co, Ni и Cu в породах II Поскотинского рудника (в %)

Наименование пород	Глубина	Возраст	Количество металлов			Соотношение Co : Ni : Cu
			Co	Ni	Cu	
Лесная суглинистая подзолистая почва, гор. A_0	0—2 см	—	—	$1.0 \cdot 10^{-2}$	—	—
То же, гор. A_1	0—5 см	—	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	1 : 3 : 3
То же, гор. B_2	100—105 см	—	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1 : 5 : 1
Бурая песчанистая глина	3 м	Четвертичный	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1 : 6 : 1
Черная углистая глина бирюзовой свиты	6 м	Мезозой (M_2)	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	1 : 6 : 2
Окремненный известковый конгломерат «белик»	—	Мезозой	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$	1 : 12 : 1
Зеленовато-бурая глина	16 м	»	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1 : 11 : 0.25
Железная руда	18 м	»	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	1 : 20 : 0.5
Пестроцветная глина (лежачего бока)	21 м	Палеозой, визейский ярус (C_1 2B)	—	$5.4 \cdot 10^{-3}$	—	—
Доломитизированный известняк	22 м	визейский ярус (C_1)	—	$2.8 \cdot 10^{-5}$	—	—

Сопоставляя два случая распределения никеля и других металлов в подзолистом почвенном профиле (Тимирязевская сельскохозяйственная академия) и в большом профиле, взятом над месторождением (Аланаевск), происхождение которого связывается с инфильтрацией растворов через рыхлые породы в зону залегания известняков, мы приходим к заключению, что между ними имеется известное сходство, т. е. в обоих случаях произошло образование железной руды (бурого железняка), обогащенной никелем, кобальтом и другими металлами.

Многочисленные анализы современных организмов, произведенные нами в настоящей работе, показывают, что никель и кобальт являются постоянными составными элементами животных и растений. Это указывает на активное участие организмов в биогенной миграции никеля и кобальта. Прямое и косвенное участие организмов в миграции никеля и кобальта в биосфере приводит вместе с тем к нарушению обычного соотношения кобальта к никелю, известного в изверженных горных породах и равного 1 : 10 (20) в сторону относительного увеличения содержания кобальта. Так, соотношение между содержанием кобальта и никеля в почвах равно 1 : 3 (5), в наземных растениях 1 : 2 (5), в природных водах 1 : 2 и т. д. В условиях биосферы, как это следует из наших данных, это явление наблюдается очень часто, но оно редко встречается при других процессах, не связанных с жизнедеятельностью организмов.

Какие же причины способствуют такому обогащению кобальта в биосфере? Остановимся вначале на явлении изменения соотношения кобальта к никелю в почвах. Исследование миграции никеля и кобальта по горизонтам почв показало, что никель и кобальт, как правило, концентрируются в верхнем горизонте, богатом органическими веществами. Соотношение между содержанием кобальта и никеля при этом очень часто изменяется с глубиной горизонта в сторону повышения содержания кобальта. Так, например, соотношение между содержанием кобальта и никеля в горизонте А черноземной степной почвы (табл. 7) равно 1 : 6, а в горизонте С — 1 : 4 и т. д. Во многих случаях явление относительного увеличения содержания кобальта с глубиной горизонта почвы

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

сопровождается также относительным увеличением содержания меди. Так, например, соотношение между кобальтом, никелем и медью в горизонте А степной черноземной почвы Аккермановского никелевого месторождения (табл. 14) равно 1 : 30 : 1, а в горизонте B_1 на глубине 50 см 1 : 20 : 1.3. Таким образом, в почвенном процессе, как это неоднократно нами отмечалось, никель в значительно больших количествах концентрируется в верхнем, наиболее гумусированном горизонте почвы. Наоборот, кобальт и медь выносятся и скопляются в нижних горизонтах почв и в подпочвах. Это явление, как нам кажется, имеет большое геохимическое значение, ибо оно приводит в конечном счете к нарушению соотношения металлов в биосфере.

Относительная концентрация кобальта в природных поверхностных водах, в которых соотношение между содержанием кобальта и никеля равно 1 : 2, резко нарушается в морских и речных илах, в морских конкрециях и т. п. в сторону значительного увеличения содержания никеля (соотношение кобальта к никелю в илах равно 1 : 4). Это явление свидетельствует о том, что никель выделяется из растворов природных поверхностных вод значительно быстрее, чем кобальт. Концентрация водородных ионов в этом случае не может способствовать разделению этих металлов. Нами было высказано предположение, что в природных условиях некоторые органические соединения двухвалентного кобальта окисляются и дают довольно устойчивые в растворе соединения трехвалентного кобальта, неизвестные для никеля. Логически можно предположить, что окисленные соединения кобальта (вероятно, также и марганца) менее охотно атакуются микроорганизмами, чем подобные соединения двухвалентных железа и никеля, что, в свою очередь, может способствовать относительно большей концентрации Co в природных поверхностных водах, а никеля и железа — в морских осадках.

Опыт показывает, что, в отличие от железа, кобальт трудно переходит из растворов в осадки (окиси) при различного рода процессах поверхностного выветривания и труднее затем растворяется. В этом отношении он напоминает марганец, отличающийся аналогичными свойствами от железа. Подобное явление приводит очень часто к концентрации Co с окислами марганца в загарах пустынь, черных ортзандах и т. д. [1]

Случаи концентрации кобальта в лишайниках, пресноводных и морских растениях, богатых марганцем, относительное увеличение содержания кобальта, по сравнению с содержанием никеля, в марганцовых образованиях, черных ортштейнах, пиролозированных песках, абсоланах и др., происхождение которых связывается с жизнедеятельностью организмов, все говорит о какой-то очень близкой функции кобальта и марганца в организмах, определяющей их постоянное совместное нахождение в биосфере.

Дальнейшее изучение никеля и кобальта (меди) в биосфере должно вестись по линии выявления новых районов, обогащенных или крайне обедненных этими металлами, в первом случае — в целях разведки на эти металлы, во втором — с целью выявления известных в Австралии, Н. Зеландии и др. возможных эндемий среди мелкого рогатого скота. Огромное распространение сероземов пустынь и полупустынь на территории СССР, крайне обедненных, как это удалось нам установить, никелем, кобальтом и медью, является известной предпосылкой возможных подобных же заболеваний среди скота у нас в СССР.

VII. ВЫВОДЫ

1. Разработан метод одновременного полярографического определения малых количеств никеля, кобальта, меди, цинка и кадмия на основе отделения их рубеановой кислотой в присутствии лимонной кислоты. Метод позволяет определять с точностью до 2—3% очень малые количества этих элементов

[1] Анализ черного ортзанда из Средней Азии показал содержание Mn=10 2%, Co=0.06%, Ni=0 03%, Cu=0 02% и Fe — около 5%.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

в породе, почвах, природных водах, организмах и др. (менее $1.0 \cdot 10^{-6}\%$) и, кроме того, дает возможность расширить область полярографического исследования на другие не менее важные в геохимическом отношении химические элементы: сурьму, висмут, свинец, индий и др.

2. На основе многочисленных полярографических определений никеля и кобальта было установлено, что они являются рассеянными химическими элементами в биосфере. Так, среднее содержание никеля в почвах равно $4.0 \cdot 10^{-3}\%$ и кобальта — $1.0 \cdot 10^{-3}\%$, в природных поверхностных водах никеля $3.4 \cdot 10^{-7}\%$, кобальта — $2.1 \cdot 10^{-7}\%$ и в живом веществе организмов — никеля $5.2 \cdot 10^{-5}\%$, а кобальта — $1.7 \cdot 10^{-5}\%$.

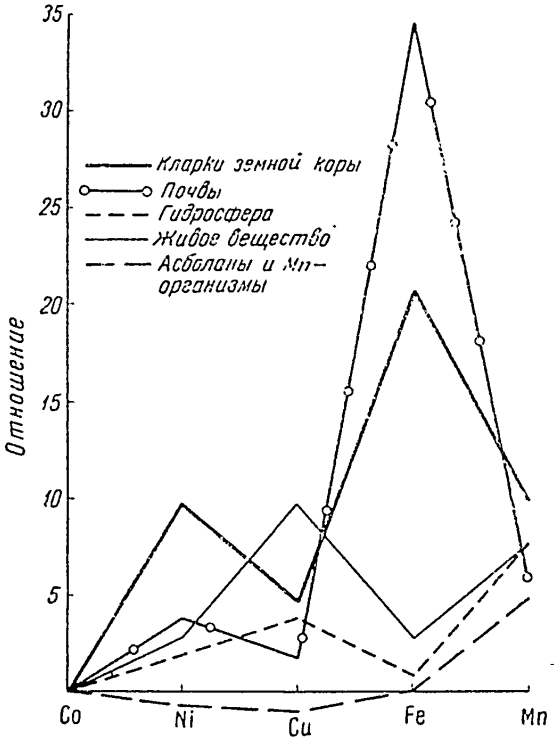


Схема II. Соотношение кларков Co, Ni, Cu, Fe и Mn земной коры, почвы, гидросферы, живого вещества и др.

3. Полученные нами количественные данные по распространению никеля и кобальта в некоторых породах, почвах, природных водах, организмах и данные, имеющиеся по этому поводу в литературе, позволили нам установить весьма интересный факт нарушения соотношения между содержанием кобальта и никеля в биосфере. Так, известное соотношение между содержанием кобальта и никеля в изверженных горных породах, равное, по данным Фогта, Ф. Кларка и Вашингтона, В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и др., 1 : 10 (20), резко нарушается в почвах, в природных поверхностных водах, организмах и др. (см. схему II). Так, например, соотношение между содержанием кобальта и никеля в почвах равно 1 : 4, в живом веществе организмов — 1 : 3 (5), в природных поверхностных водах — 1 : 1.6 и т. д.

При этом очень часто наблюдается как в организмах, так и в других телах биосферы, прямая зависимость между содержанием железа и никеля, с одной стороны, марганца и кобальта, с другой (табл. 31).

4. Исследование миграции никеля и кобальта по горизонтам почв позволило установить относительное увеличение содержания кобальта и меди по сравнению с содержанием никеля в нижних горизонтах почв и, наоборот, более высокое содержание никеля в верхних гумусированных горизонтах почв. Относительная концентрация никеля в верхних горизонтах почв (табл. 7) приводит в конечном счете к более энергичному его выносу из почв в реки и моря. Этим, вероятно, объясняется изменение соотношения между содержанием кобальта и никеля в почвах, известного для изверженных горных пород, в сторону относительной концентрации кобальта. В почвах также было установлено, что никель концентрируется в железных, а кобальт — в черных железо-марганцевых ортштейнах и ортзандах, что, вероятно, связано со своеобразной в каждом отдельном случае геохимической деятельностью микроорганизмов.

Процесс образования ортштейнов и ортзандов в подзолистых почвах широко распространен в северных областях Советского Союза.

5. Соотношение между содержанием кобальта и никеля в речных водах не соответствует их соотношению в почвах. Если в почвах соотношение ко-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Весовые кларки Co, Ni, Cu, Fe и Mn

Таблица 31

	Содержание металлов, %					Соотношения	Автор
	Co	Ni	Cu	Fe	Mn	Co : Ni : Cu : Fe : Mn	
1. Средние кларки земной коры	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	4.2	$1.0 \cdot 10^{-1}$	1 : 10 : 5 : 2100 : 50	По Кларку и Вашингтону, А. Е. Ферсману и нашим данным
2. Основные породы	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	13.5	$1.8 \cdot 10^{-1}$	1 : 20 : 2 · 1625 : 22	По Кларку и Вашингтону, А. Е. Ферсману и нашим данным
3. Средние породы	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	10.4	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1 : 5 (10) : 4 : 1733 . 25	По Кларку и Вашингтону, А. Е. Ферсману и нашим данным
4. Кислые породы	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	5.01	$1.0 \cdot 10^{-1}$	1 : 1(2) : 2 : 5100 : 100	По Кларку и Вашингтону, А. Е. Ферсману и нашим данным
5. Сульфиды высоких температур	$2.1 \cdot 10^{-1}$	3.14	1.09	53.90	$8.0 \cdot 10^{-2}$	1 : 15 . 5 (40) : 257 : 04	По Н. и В. Ноддак
6. Осадочные породы	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	4.35	$4.0 \cdot 10^{-2}$	1 : 3 : 2 : 2170 : 20	По Кларку и нашим данным
7. Почвы	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	3.5	$3.0 \cdot 10^{-2}$	1 : 4 : 2 : 3500 : 30	Наши данные
8. Гидросфера	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	1 : 1 6 : 20 : 24 : 2	Наши данные
9. Живое вещество	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-1}$	1 : 3 : 10 : 300 : 40	Наши данные
10. Морские терригенные илы	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	$4.6 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	1 : 3 : 0 5 : 420 : 7	По Кларку
11. Морские конкреции	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$7.4 \cdot 10^{-1}$	$2 9 \cdot 10^{-1}$	10.0	17.2	1 : 4 : 2 : 60 : 100	По Doelter
12. Железо — Ni — силикатные руды	$2.0 \cdot 10^{-2}$	3.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$	25.0	$1.0 \cdot 10^{-1}$	1 : 150 : 1 : 1200 : 5	Г. А. Грицаенко и др.
13. Бурые железняки	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	50.0	$5.0 \cdot 10^{-1}$	1 : 10 : 0.5 : 1250 : 25	А. А. Архангельский
14. Марганцовые руды (Вирджиния)	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{2-}$	1.0	50.0	1 : 0.8 : 0.1 : 5 : 250	По Doelter
15. Асболаны	—	—	—	—	—	1 : 0.5 : 0.2 : 5 : 25	По Doelter

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

бальта к никелю равно 1 : 4, то во многих реках оно равно 1 : 2. Кроме того, в морских и речных илах соотношение кобальта к никелю также резко отличается от их соотношения в природных поверхностных водах и в среднем равно 1 : 4 (10).

6. Исследование зональных почв СССР, не связанных с месторождениями тяжелых металлов, показало наибольшее содержание никеля и кобальта в черноземных почвах (никеля $7.7 \cdot 10^{-3}\%$ и кобальта — $1.3 \cdot 10^{-3}\%$) и наименьшее

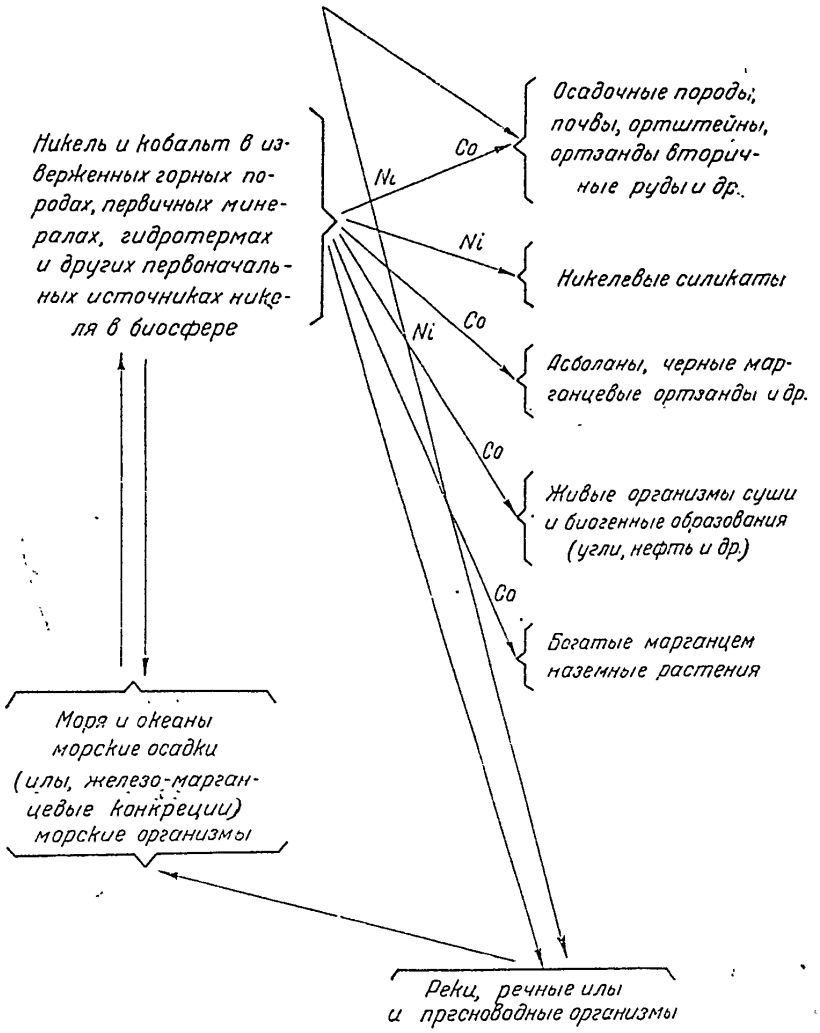


Схема III. Миграция никеля и кобальта в биосфере

их количество в сероземах полупустынь (никеля — $1.0 \cdot 10^{-3}\%$, кобальта — $3.4 \cdot 10^{-4}\%$) и в подзолистых почвах. Такое неравномерное распределение никеля и кобальта в почвах говорит, с одной стороны, об известной аккумуляции тяжелых металлов в черноземных почвах и о заметном их рассеянии в условиях подзолообразования и в условиях пустынь и полупустынь.

7. Никель и кобальт, подобно некоторым другим тяжелым металлам — железу, марганцу, меди и др., в известных оптимальных количествах являются необходимыми элементами для жизнедеятельности растений и животных. Недостаточное содержание кобальта и никеля в некоторых пустынных почвах (Австралия и др.) вызывает своеобразное эндемическое заболевание у скота и, вероятно, влияет на характер растительности этих областей. Избыточное содержание никеля и кобальта в почвах (Средний и Южный Урал и др.) благоприятствует одним растениям (травянистые) и, вероятно, пагубно отражается

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

на других (лиственные деревья), что позволяет думать о возможной специализации некоторых растений на подобных почвах.

8. Увеличение содержания никеля и кобальта в почвах и растениях над никелевыми месторождениями Южного Урала в сотни раз против обычного их содержания в почвах позволяет путем анализа почв и растений оконтуривать ореолы распространения никелевых и кобальтовых месторождений, а также производить поиски новых месторождений никеля и кобальта. Этот метод удобно было бы применить в условиях Среднего и Южного Урала, казахских Уралид и др.

9. Пути миграции никеля и кобальта в биосфере, как и всех почти без исключения тяжелых металлов, во многом совпадают. Они начинаются от коренных изверженных пород, гидротерм, первичных месторождений и т. п. и оканчиваются в морях и океанах. Эти элементы в количестве многих тысяч тонн поступают в морские осадки, из которых при благоприятных условиях переходят опять в растворы или, в противном случае, погребаются под терригенными и другими морскими осадками и надолго выходят из геохимической миграции. Весь этот путь миграции никеля и кобальта в биосфере можно было бы изобразить в виде соответствующей схемы (см. схему III).

Данные настоящей работы подчеркивают тот факт, что жизненные процессы неотъемлемы от геохимической миграции никеля и кобальта в земной коре. Эти процессы изменяют соотношение этих элементов и, как мы видим, приводят к относительной концентрации кобальта в почвах, природных водах и илах, в организмах и т. д., свидетельствуя о большей подвижности и рассеянии кобальта в условиях биосферы, чем никеля.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность академику В. И. Вернадскому и члену-корреспонденту АН СССР А. П. Виноградову за ряд полезных указаний при выполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

Atkins, W. K. G. J. marine. Biol. Association, 1932, 18, № 1, 193.
Bassalik. Ueber Silikatzersetzung durch Bodenbakterien. Zs. Gärungs-Physiol. 1913, Bd. III, 15.
Beaumont E. Bull. Soc. Géol. Fr., [2], 4, 1847, 1333.
Berg R. Biochem. Z. 1925, 165, 461.
Bertrand G. Bull Soc. chim. Fr. [4], 1924, 35, 41.
Bertrand G. et Marcheboeuf M. C. R. 1925, 180, 138.
Bertrand G. et Mokragnatz. Sur la présence simultanée du nickel et du cobalt dans la terre arable. Bull. Soc. chim. [4], 1922, 31, 1330.
Bertrand G et Marcheboeuf M., Bull. Soc. chim., [4], 1925, 37, 934.
Bertrand G. Ztschr. f. angew. Chem. 1931, 44, 917.
Bertrand G. et Mokragnatz M., Bull, Soc. chim , [4], 1925, 37, 554.
Bertrand G. et Mokragnatz M., C. R. 1930, 190, 21.
Bertrand G. et Mokragnatz M. Bull. Soc. chim. Fr. [4], 1925, 37, 326.
Beyschlag F., P. Krusch u. J. H. L. Vogt. Die Lagerstätten d. nutzbaren Mineralien und Gesteine, St. 1910, Bd I, 152.
Bishop E. R. a. Lawrenz M. Science, 1932, 75, 264.
Brandt G. Acta Soc. Uppsal. 1742, 33.
Breithaupt J. Paragenesis d. Mineralien. Freiberg, 1849.
Brenchley W. E. 1. Comp. effects of cobalt, nickel, and copper on Plant Growth. The Annals of Applied Biology. 1938, 25, № 4, 671.
Brogniart A. C. R. 1836, 2, 221.
Bronwer E. Landbouwkundig Tijds. chrift 1937, 4, 596, 212.
Buffon. Les Epoques de la Nature. 2, Paris. 1785, 181. (I изд. в 1780 г.)
Буткевич В. С. Тр. Морск. инст. 1933, 3, вып 3.
Byers H. C., Alexander L. T. a. Holms R. S. Techn. Bull. Dep. of Agric. U. S. Washington, 1935, 484.
Chevalier A. et Cottereau E. Ann. Hyg. Pub. 1849, 42, 164.
Cholodny N. Die Eisenbakterien, Berlin, 1926.
Clarke F. Data of Geochemistry, W., 1924.
Clarke F. a. Washington H. The composition of the earth's Crust. Profess. paper U. St. Geol. Survey. W. 1924, 127, 1—108.
Cornec E., C. R , 1919, 168, 613.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Crocq J. Découverte du cobalt dans les sables tertiaires de Woluwe-Saint-Lambert. Bull. Acad. Royale [3], 1894, 28, 485.
Cronstedt C. R. Acad. Suède, 1751, 293.
Dieulafait M. L. Ann. chim. phys. [5], 1879, 359.
Ditmar W. Report of the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger. Edinburgh, 1884, I, 1.
Dubsky J. et Brychta. Coll. des Trav. chimiquls de Tchecoslovaquie 1929, III, 137.
Dunstan A. E. J. Petrol. Techn. 1924, 10, № 41, 51.
Dutoit P. et Zbinden C. Analyse spectrographique des Cendres de Sange et d'Organes. C. R. 1929, 188, 1628.
Dutoit P. et Zbinden C. C. R. 1930, 190, 172.
Ehrenberg C. Pogg. Ann. Phys. Chem., 1836, 38, 213.
Eriksson J. V. Den Kemiska Denudationen i Sverige Meddelanden fran Statens Meteor. Hidrograf. Anst. 1929, 5, 3, 96.
Ernst Th. u. Hormann H. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen. 1936, Gr. IV, Bl. № 16.
Feigl F. Ber. Dtsch. chem. Ges. 1924, 57, 758.
Ферсман А. Е. Геохимия, т. I, Л., 1933.
— Изв. АН СССР, геол. сер. 1939, 3, II.
Fogel u. Stern. Zs. analyt. Chem. 1921, 60, 33.
Forchhammer J. Pogg. Ann. 1855, 95, 90.
Forchhammer. Phil. Trans. 1865, 155, 203.
Forchhammer J. G., Roy. Hist. Trans. London. 1865.
Forchhammer. Ueber den Einfluss des Kochsalzes auf die Bildung der Mineralien. Pogg. Ann. Phys. u. Chem. L. K855, B. XCV, 60—96.
Fox M. H. a. Ramage H. Proc. Roy. Soc. B. 1931, 108, 157.
Fox M. H. a. Ramage H. Nature, 1930, 126, 682.
Гейровский Я., Полярографический метод, теория и практическое применение. Лг., 1937.
Gibson J. Chall. Rep , Deap Sea deposits, 1891, 417—423.
Гинзбург И. И. Образование марганцевых песчаников в северных широтах СССР. Сб. «Акад. В. И. Вернадскому» М. 1936, т. 1, стр. 257.
Гинтка К. Д. Почвоведение. М. 1935
Гольдшмидт В. М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах. Усп. химии, 1938, 7, вып. 2, 288—318.
Goldschmidt V. M. Geoch.Verteilungsgesetze d. Elem , Oslo, 1938, 9.
Goldschmidt V. M. Die Naturgeschichte der Eisenfamilie. Zs Stahl u. Eisen. 1929, H. 18, 1—12.
Goldschmidt V. M. u Peters C., Ueber die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen Nachr. Gs. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl. 111, 38—IV, 40, 1933, 371.
Golyer E., Econ. Geol. 1924, 19, 550.
Гуляева Л. А., Иткина Е. С., Роммн И. И. Ванадий, никель и медь в нефтях Урало-Поволжья ДАН СССР, 1941, 32, № 6.
Gouvenain M. C. R 1874, 78, 1032.
Harwood H. a. L. Theobald. The determ. of small quantities of Nickel in Rock Analysis. The Analyst, 1933, 58, 678.
Heller K., Mikrochemie. 1933, Bd. XII, p. 375.
Heller K., Kuchla G. u. Machek F. Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwassern. Mikrochemie. 1938, Bd. XVIII. p. 193
Hilbard P. L. Estimation of copper, zinc and cobalt (with Nickel) in soil extracts Ind. a. Engin. Chem., № 30, 1939, Anal. Edit. 1938, 10, N 10, 615.
Hiltfner R. S. a. Wichmann. H. J Biol. Chem. 1919, 38. 205
Hjarne U. Tentaminorum chemic, in R. Laboratoric Hafn. perfect. Ed. J. Wallerins T. 2, S. 1753, T. 2, 37 (работа написана в 1738 г.).
Hohn H. Die Polarographische Analyse des Messings. Zs. Elektrochem. 1937, Bd. XLIII, № 2.
Hosking J. S. Determin. of cobalt., nickel, copper a. zinc in soil extracts. J. Proc. Anst. Chem. Inst., 1936, 3, 172 — 83.
Ilinsky M. u. G. Knorre. Ueber eine neue Trennung von Nickel und Kobalt. Ber. dtsch. chem. Ges. 1885, 18, 699.
Jimori I., Bull. Chem. Soc. of Japan, 1927, 270.
John, Die Ernahrung der Pflanzen etc. W., 1819, 250.
Kidson E. B. Cobalt status of New Zealand soils N. Zeal. J. Sci. Techn. 1793, 18, 694—707.
Костромин В. М., Тр. Всесоюзн. инст. мин. сырья, 1936, вып. 87.
Kraus R. a. Novak J. The Estimation of Cadmium in Zincblende Coll. of Czechoslovak. Chem. Communic. 1938, 10, № 11, 534.
Kraut. Z. angew. Chem. 1906, 19, 1793.
Langlais M. Bull. Acad. Royal de Méd. 1847, 13, 142.
Legrip M. J. chim médic. [2] 1841, 7, 120.
Liebig J. Handwörterbuch d. reinen u. angew Chem., Braunschweig, 1849, Bd. IV, 399
Lieske R. Proc. of the first Intern. Congr. of Soil Sciences, 1927.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Malaguti Durocher et Sarzeau. Ann. Chim. Phys. [3], 1850, 28, 129.
Малюга Д. П. 1. К геохимии рассеянного никеля в биосфере. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1939, 5, 105.
Marston H., Lines E. W., R. Grenfell Thomas a. J. W. Mc Donald. Cobalt a. Copper in Ruminant-Nutrition, Nature, London, 1938, 141, 398.
Martini A. Der Phytomikrochemische Nachweis des Nickels und sein Vorkommen im Pflanzenreich, Mikrochemie, 1930, Bd. 11, 41.
Martini A., Mikrochemie, 1929, 7, 235.
Mc Hargue J. S. The occurence of copper, manganese, zinc, nickel and cobalt in soils, plants and animals... etc. J. Agric. Research, 1925, 30, 193.
Meunier S. Le Ciel Géologique, Paris, 1871, 132.
Milbourn M. J. Soc. Chem. Ind. 1937, 56, 205.
Petterson J. B. E., Nature, London, 1937, 140, 363.
Muntz. Sur la décomposition des roches et la formation de la terre arable. C. R. 1890, 110, 1370.
Murray J. a. Irving R. Trans. of Edinb. R. Soc. E., 1895, 37, 725.
Newell J. a. Mc Collum E. Spectrographic analysis of marine products. Investigational report № 5, U. S. Department of Commerce, Bureau of Fisheries, W. 1931, vol. 1, 1.
Ноддак И. Частота химических элементов. Основные идеи в геохимии, Лг., 1935, вып. 5.
Ноддак И. и Ноддак В. Распределение полезных металлов в земной коре. Усп. химии, 1936, 5, вып. 6, 886.
Noddack J. u. W., Arch. f. Zool. Stockholm, 1939, Bd. XXXII, 4, 1—35.
Orton J. H. Miner. Agric. a. Fisheries, Fishery Investig., [2], 1924, 6, № 3.
Ossian Aschan. Om Vattenhumus och dess medverkan vid sjömalmsbildningen. Arkiv Kemi mineralogi och geologi. 1932, Bd. X, Heft 4.
Paulais R., C. R. 1936, 203, 685.
Перфильев В. В. Изв. Геол. Ком. 1926, 45, 795.
Pina de Rubies et Lemmel. Bull Soc. Chem. [5], 1935, 2, 1368.
Порфирьев Н. Л. и Троицкая К. В. К вопросу о нахождении никели в некоторых типах почв. Уч. зап. КГУ, 1937, 97, кн. 1, 51—66.
Prajzler J. Simultaneous Estimation in the Groups Iron, Chromium, Aluminium and Nickel, Cobalt, Zinc, Manganese. Coll. of Czechoslovak. Chem. Communic., 111, 1937 № 3—9, 406.
Prat S. u. Komarek K. Sb. Massarykovy Akad. Prace, 1934, 8, 1—16.
H. F. Prytherch. The role of copper in the setting, metamorphosis and distribution of the American oyster Ostr. virginica. Ecological Monographs 1934, vol. IV, № 1, 47—107.
Ramage H. Analysis of Tissues for Metallic Content. Nature, 1936, 138, 762.
Ramage H., Biological Distribution of Metals. Nature, 1936, 137, 67.
Ramsay W., J. Petrol. Techn. 1924, 10, N 41, 87.
Ray P. a. Ray R. Quarterly J. Indian Chem. Soc., 1926, 3, 118.
Ray P. Zs. f. anal. Chem. 1930, 79, 94.
Резников А. А. Полярографическое определение меди и цинка в природных водах. Мат. ЦНИГРИ, 1938, Сб. 3, стр. 36.
Richards H. J. b. Wiss. Botan. Berlin, 1897, 665.
Robinson W. C., Edington a. Byers H. G., Techn. Bull. U. S. Dept. Agric. 1935, 471, 28.
Роде А. А. и Седлецкий И. Д. Песчаные почвы террас реки Камы. Тр. Почв. инст. им. В. В. Докучаева, М. 1939, 19, вып. 2, 128.
Rollet A. C. R. 1926, 183, 212.
Rose W. a. M. Bodansky. Biochemical Studies on marine Organisms. I. The occurence of copper. J. Biol. Chem. 1920, 44, 99—111.
Самойлов Я. В. Биолиты, М., 1927.
Schreckenthal G. Zs f. Pfl. Düng. u. Bodenkunde. 1927. Bd X, H. A. 104.
Smith Henry G. Aluminium the Chief inorganic Element in a proteaceous tree. Chem. News, 1903, 88, 135.
Stare F. J. a. Elvehyem C. A. J. Biol. Chem. 1933, 99, № 2, 473.
Stary L. Mikrobestimmung von Nickel u. Kobalt. Mikrochem. 1934, Bd. XV, L. I.
Stout P. R., L. Levy a L. Williams. The Estimation of Zinc in the presence of Nickel, Cobalt, Cadmium, Lead, Copper and Bismuth, Coll of Czechos. Chem. Communic. 1938, 10, № 2—3.
Suchy K. Simultaneous Estimation of Copper, Bismuth, Lead and Cadmium by means of the Polarographic Method., Chem. News, 1931, 143, 213.
Thanheiser C. a. Maassen G. Die polarographische Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander in Stahlen. Arch. Eisenhüttenwes. 1937, 10, 441.
Tissandier G. C. R. 1876, 83, 75.
Ткалич С. Вестн. Дальневост. фил. АН СССР, Владивосток 1938, № 32/5.
Чугаев Л. А. Исследование в области комплексных соединений. М., 1906.
Чуйко В. Т. Ж. Прикл. хим. 1938, 11, № 3, 530.
Тумин Г. Материалы к оценке земель Смоленской губернии. Смоленск, 1909, 5, 65.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Вернадский В. И. История минералов земной коры, 1923, т. 1, вып. 1, II., стр. 43—47.
Вернадский В. И. История минералов земной коры. Том II, История природных вод. ч. 1, вып. II, 1934, стр. 342.
Вернадский В. И. О классификации и химическом составе природных вод. Природа, 1929, № 9, 736.
Вернадский В. И. Очерки геохимии. М. 1934.
Вернадский В. И. 1. История минералов земной коры. Т. II, История природных вод. ч. 1, вып. III. 1936. 413—414. Л.
Вернадский В. И. 2. О рассеянии химических элементов. Отч. о деят. АН СССР за 1936 г. сер. 1—5, Лг. 1937, 1.
Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии, II. О коренном материально-энергетическом отличии живых и водных естественных тел биосферы. М., 1939.
Vernadsky V. I. Nickel et Cobalt en biosphère. C. R. 1922, 175, 384.
Vernadsky V. I. C. R. 1922, 175, 382.
Вернер А, Новые воззрения в области неорганической химии. 3 изд. Лг. 3, 1936.
Виноградов А. П. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1937, IV, 134—147.
Виноградов А. П. ДАН СССР, М. 1940, 27, № 9, 1002.
Vogel R. Ber. dtsch. chem. Ges. 1879, 12, 2314.
Vogt J. H. L. Zs. f. prakt. Geol. B. 1899, 12
Vogt J. H. L. Econ. Geol. 1926, 18, 486.
Вознесенский С. А. Внутрикомплексные соединения и их значение для аналитической химии, М. 1938, 81.
Вознесенский С. А., Назельский М. и Цинн Н. Исследование рубеано-водородной кислоты и ее солей. Тр. Инст. чист. хим. реакт 1939, вып. 16, 98.
Высокосов М. О нахождении меди в организме животных. СПб. 1868, 3—13.
Высоцкий Н. К. Почвоведение 1904, 2
Wehmer C. Die Pflanzenstoffe, Jena, 1911.
Vinogradsky S. Botan. Ztg. 1888, 46, 262.
Zelinsky M. C. R. 1925, 177, 1041.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР. VIII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VIII

Т. Ф. БОРОВИК-РОМАНОВА

РУБИДИЙ В БИОСФЕРЕ

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

I. Введение 145
II. Методы спектроскопического определения рубидия 146
III. Содержание рубидия в морской воде, в воде соленых озер и в почвах 161
IV. Содержание рубидия в растениях и животных организмах 166
V. Заключение 177
Литература 178

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

1. ВВЕДЕНИЕ

Рубидий относится к группе рассеянных химических элементов. Он встречается в природе во многих минералах и горных породах земной коры, почвах, водах и организмах. F. W. Clarke, H. S. Washington (1924) считают содержание рубидия в эруптивных породах равным $n \cdot 10^{-4}\%$. G. Berg (1927, 1929) дает значение для весового кларка рубидия $3.4 \cdot 10^{-3}\%$. Академик В. И. Вернадский (1930) указывает, что содержание рубидия, найденное Clarke и Washington, слишком низко. Вернадский высказал предположение, что содержание рубидия в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-3}\%$, может быть, даже достигает $n \cdot 10^{-2}\%$. Академик А. Е. Ферсман (1932) в таблице кларков земной коры для весового кларка рубидия дает значение $8 \cdot 10^{-3}\%$. J. Noddack и W. Noddack (1934) считают атомный кларк для рубидия в земной коре равным $1.6 \cdot 10^{-3}\%$. Значение метеоритного атомного кларка для рубидия равно $1.81 \cdot 10^{-4}\%$. V. M. Goldschmidt и его сотрудники (1933) нашли среднее количество Rb_2O в земной поверхности равным $3 \cdot 10^{-2}\%$. Ю. М. Толмачев и А. Н. Филиппов (1936) указывают, что весовой кларк для рубидия лежит от $1 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2}\%$.

Данные, полученные до сих пор для распространения рубидия, относятся главным образом, к минералам и горным породам. Для установления этих данных имели большое значение работы академика В. И. Вернадского 1908—1915 гг. и В. М. Гольдшмидта 1933—1934 гг. Вернадский один из первых начал систематическое изучение распространения рубидия. На основании этих данных он пришел к выводу, что рубидий является элементом гораздо более распространенным, чем думали раньше. Рубидий является постоянным спутником калия. В больших количествах он встречается в некоторых пегматитовых жилах, в которых сосредоточены наиболее летучие и растворимые части магмы. Рубидий же отличается большей летучестью и растворимостью своих простых солей. Он встречается в больших количествах в полевых шпатах, слюдах и других калийсодержащих минералах. Здесь его количество достигает иногда значительных концентраций. Так, Вернадский указывает, что амазонит из Ильменских гор содержит 3·12% Rb_2O. Но рубидий не целиком уходит в эти наиболее летучие растворимые части. Он входит обычно и в состав породообразующих минералов, богатых калием (полевых шпатов, лейцита, слюд).

Далее Вернадский указывает, что мы не знаем для рубидия ни одного минерала вторичного происхождения, образовавшегося при разрушении богатых им первичных соединений. Вернадский пишет:

«Некоторые элементы, как-то: Li, Sc, Rb, Y, Cs, Nb, Ta, может быть, In, дают химические соединения лишь в глубоких областях земной коры, их минералы разлагаются в поверхностной области — в биосфере; однако новые минералы здесь не образуются, элементы не дают водозных минералов. Эти элементы рассеяны во всем окружающем веществе в виде «следов», без всякого видимого отношения к тем минералам и горным породам, в которых их находят».

В. Гольдшмидт (1933—1934 гг.) подтвердил выводы Вернадского. Он также указывает на то, что рубидий всегда обнаруживается в минералах, богатых калием. Гольдшмидт объясняет это близостью ионных радиусов этих элементов. Ионный радиус рубидия равен 1.49 A°, ионный радиус калия 1.33 A°.

Ограничимся этим кратким обзором о распространении рубидия в минералах и горных породах, так как вопрос о содержании рубидия в кристаллических породах не является основной задачей данной работы

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

I. МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУБИДИЯ

1. Рассмотрение методов спектроскопического определения рубидия по литературным данным

Для определения содержания рубидия в морской воде, почвах и организмах наиболее подходящим является метод спектроскопического анализа, так как содержание рубидия в указанных объектах очень незначительно и применяющиеся для определения таких малых количеств рубидия методы химического анализа не отличаются большой точностью и требуют значительной затраты времени и труда. При спектроскопических определениях рубидия обычно пользуются линиями рубидия 4215.58 и 4201.8Å, 7800.23Å, а также 7947.60Å, которые являются наиболее интенсивными. Последние две линии лежат в инфракрасной области; они могут быть получены на пластинках, сенсибилизированных для этой области.

Рассмотрим методики спектроскопического определения рубидия, которыми пользовались до сих пор исследователи.

Некоторые исследователи употребляли для анализа на рубидий в качестве источника возбуждения спектра дугу постоянного тока между угольными электродами (Goldschmidt, Толмачев). Goldschmidt и сотрудники (1933) пользовались при этом линиями рубидия 4201.81Å и 4215.58Å, но линия 4215.58Å неудобна, так как лежит в начале полосатого спектра циана, поэтому определения велись по линии 4201.81Å. По ней можно было определить содержание Rb_2SO_4 до 0.01%, но оказалось, что близко к линии рубидия 4201.81Å расположена линия железа 4202.03Å. Чтобы избежать наложения обеих линий при присутствии в пробах железа, указанным исследователям пришлось выделить из исследуемых пород сульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов.

В 1934 г. Толмачев (1934) произвел определение содержания рубидия в минералах и горных породах, пользуясь также дугой постоянного тока, но для анализа он пользовался инфракрасными линиями рубидия 7800.23Å и 7947.60Å. Этим методом Толмачев смог повысить значительно чувствительность определения; он определял содержание рубидия до 0.001% и даже более низкие концентрации. Кроме того, присутствие железа не мешало анализу по инфракрасным линиям, так что анализ образцов можно было производить без предварительной химической обработки. Оценку содержания рубидия Толмачев, так же как и Goldschmidt в указанной выше работе, производил методом сравнения абсолютных интенсивностей линий рубидия в исследуемых пробах и стандартах. Воспроизводимость спектров была плохая, автору удавалось определить лишь порядок содержания рубидия в минералах. В своей последующей работе V. M. Goldschmidt и сотрудникам (1934) удалось повысить точность определения тем, что исследуемые минералы смешивались с равным по весу количеством хлористого натрия. Расплавляющийся хлористый натрий вызывает быстрое разложение исследуемых силикатов и одновременно так сильно насыщает вольтову дугу ионами натрия, что в течение всего процесса исследования сохраняется равномерная скорость испарения. Снимки спектров минералов, смешанных с хлористым натрием, позволили определить рубидий при помощи сравнения абсолютных интенсивностей линий рубидия — в исследуемых образцах и стандартах. Еще лучше получались результаты в том случае, когда авторы пользовались для оценки концентрации сравнением относительных интенсивностей линий Rb и Ba, который был введен в пробы и стандарты в одинаковых количествах. Измерение интенсивностей линий Rb и Ba производилось при помощи микрофотометра. Авторы не указывают, чему равна ошибка измерения, но во всяком случае дают уже две значущих цифры. Они указывают, что наиболее благоприятным для количественных определений является интервал 0,03% до 0,15% Rb_2O. При этих определениях авторы пользовались указанными Толмачевым инфракрасными линиями рубидия, чтобы избежать предварительной химической обработки.

P. Urbin и M. Wada (1936) разработали метод определения содержания

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

рубидия при помощи дуги постоянного тока с медными электродами клиновидной формы. Они достигли равномерности испарения, смешивая пробы с окисью цинка. Наименьшее количество, которое можно определить этим методом, 0.0026 мг. Измерение зачернения производилось при помощи микрофотометра.

Вторая группа работ по определению рубидия была произведена при помощи пламени: ацетилено-воздушного, кислородно-ацетиленового и водородно-кислородного. Рубидий имеет очень низкий потенциал возбуждения, поэтому для получения линий его не требуется большой энергии, и пламя даже невысокой температуры отличается большой чувствительностью для определения рубидия. Вместе с тем спектры, получаемые при помощи пламени, отличаются большим постоянством. Определения рубидия при помощи пламени производили В. И. Вернадский, Боссюэ, Люндегорд, Вайбель, V. H. Jansen, J. Heyes и Richter и А. К. Русанов, E. C. Steward. В. И. Вернадский (1908—1915) и сотрудники пользовались газо-кислородным пламенем. В некоторых случаях они вносили в пламя необработанный материал, например слюду; в других случаях образцы подвергались предварительной химической обработке. Они пользовались линиями рубидия, лежащими в фиолетовой области: 4201.81 и 4215.58Å, а также инфракрасными линиями рубидия 7800.23 и 7947.60Å. Их определения носят главным образом качественный характер, что обусловливается недостаточной разработанностью методов количественного спектрального анализа в то время, когда они вели свои работы. Вернадский и его сотрудники исследовали этим путем очень много различных образцов минералов и горных пород.

Lundegardh (1929—1934) производил определения рубидия в минералах, а также в животных организмах. Автор предварительно переводил пробу в раствор. В качестве источника возбуждения спектра он пользовался ацетилено-воздушным пламенем. Раствор вводился в пламя при помощи специально сконструированного автором распылителя. Для определения рубидия он пользовался линиями рубидия 4215.58Å и 4201.81Å. Наименьшее количество рубидия, которое он мог обнаружить этим методом, равно 0.0055 мг.

Вайбель (1935) пользовался ацетиленовым пламенем для определения содержания рубидия. Он усовершенствовал распылитель, и благодаря этому ему удалось получить более мелкое распыление и повысить значительно чувствительность (примерно в 10 раз).

Боссюэ (1932—1935) употреблял для определения рубидия в качестве источника света кислородно-ацетиленовое пламя. Испытуемый раствор впитывался в количестве нескольких капель в пластинки из пирофосфата магния. Пирофосфат магния в пламени медленно расплавлялся и испарялся. Испарение происходило в течение 2 мин. Автор пользовался линиями рубидия 4201.81 и 4215.58Å. Минимальное количество, которое он мог обнаружить, 0.015 мг. При количественных определениях автор пользовался для измерения зачернения микрофотометром (ошибка определения $\pm$ 5%).

H. Ramage (Fox a. Ramage, 1930) пользовался для определения рубидия водородно-кислородным пламенем и кислородно-газовым. В некоторых случаях для увеличения чувствительности кислородно-водородное пламя помещалось в поле дугового разряда. Ramage определял содержание рубидия в организмах животных и растений. При анализе животных испытуемые материалы высушивались при 100° С, растирались в порошок; далее 50 мг этого порошка заворачивались в беззольный фильтр, и полученная таким образом трубочка постепенно сжигалась в пламени. При анализах растений автор вводил в пламя щипцами отдельные отвешенные части растений, например, лист, ветку, стебель. В случае анализа растворов — 0.1 мл раствора вводилась в беззольный фильтр, который затем высушивался и вносился в пламя. Для количественных определений стандарты получались следующим образом: брали раствор с определенным количеством рубидия и вводили в четыре беззольных фильтра постепенно уменьшающиеся объемы данного раствора; таким образом получали четыре стандарта. Спектры стандартов и испытуемых образцов снимались на

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

одной и той же пластинке. Оценка содержания рубидия производилась методом сравнения со стандартами.

W. H. Jansen, J. Heyes, C. Richter (1935) делали количественные определения содержания рубидия при помощи воздушно-ацетиленового пламени. В качестве спектрального аппарата употреблялся монохроматор. Изучаемые линии выделялись окулярной щелью, и свет направлялся на фотоэлемент. Возбужденный фототок измерялся электрометром Линдемана. Существует линейная зависимость между измеряемой силой тока и концентрацией элемента, на основании чего можно рассчитать концентрацию рубидия в исследуемой жидкости. Для определения рубидия применялась линия 7800.23Å. Точность анализа $\pm$ 5%. Этот метод вносит существенное упрощение при производстве анализа на рубидий и избавляет от съемки спектрограмм и их фотометрирования, но чувствительность его ниже.

Русанов и Васильев (1939) дали метод быстрого ориентировочного определения рубидия и цезия в порошках минералов при помощи кислородно-ацетиленового пламени. Минерал вводился в пламя равномерным вдуванием порошка струей кислорода. Определения велись по линиям 4215.58 и 4201.81Å. Оценка содержания производилась методом сравнения со стандартами. Этим способом определялось содержание рубидия в минералах от 0.005 до 0.01%. При больших количествах железа (больших 0.5%) определение Rb этим методом становится затруднительным.

Более точно авторы определяли Rb в растворах хлористых солей щелочных металлов, выделенных из минералов по методу Lawrence Smith. Для спектроскопического определения рубидия 2—3 мл исследуемого раствора равномерно разбрызгивалось из специального распылителя в ацетилено-воздушное пламя. Спектр фотографировался. В качестве подсобного элемента употреблялся марганец. Интервал концентраций, который можно определять этим методом, 0.5—0.007% Rb. Количественные определения производились с применением логарифмического сектора. Вероятная ошибка $\pm$ 3%.

E. Steward и Harrison (1939) исследовали поглощение и усвоение солей рубидия клетками растений, пользуясь спектроскопическим методом. Они пользовались горелкой, которая питалась смесью светильного газа и кислорода. Светильный газ подавался по широкой наружной трубке, кислород — по внутренней узкой трубке. Пламя было строго стандартизировано. Исследуемые растворы вводились в полоски фильтровальной бумаги, далее полоски высушивались и свертывались спиралью в тугой сверток. Очень большое значение для точности определений имеет одинаковость способа сжигания всех образцов. Для этого все части установки были точно фиксированы на оптической оси и не смещались во время горения. Сжигаемый сверток бумаги помещался всегда строго в одно и то же место, что было гарантировано особым указателем. Сверток вдвигался в пламя постепенно при помощи особого механизма. Снимки производились на кварцевом спектрографе Гильгера. Конденсирующих линз не употреблялось. Между горелкой и спектрографом ставился асбестовый экран, закрывающий часть пламени, благодаря чему получалось почти полное отсутствие фона сплошного спектра. Для рубидия авторы пользовались линиями 4215.6 и 4201.8Å, а для очень слабых концентраций — 7947.6 и 7800.23Å. Определялась абсолютная интенсивность линий при помощи микрофотометра. Определения, сделанные на одной и той же пластинке, дают отклонения от среднего из четырех спектрограмм меньшее, чем на 2.5%. На разных пластинках отклонения не превышали 5%.

К третьей группе работ по определению содержания рубидия надо отнести работы Фрезениуса, Ю. М. Толмачева и Louis A. Strait, которые пользовались в качестве источника возбуждения спектра искрой. Фрезениус (1931) определял содержание рубидия в минеральных водах. Предварительно минеральная вода концентрировалась и из нее удалялись кальций, магний и хлористый натрий. В полученном концентрате указанный автор определял содержание рубидия спектроскопическим методом. В качестве источника света была выбрана конденсированная искра. Определения велись по сравнению со стандартами.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Пределы стандартных концентраций были взяты очень близкими — 0.02, 0.04, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.20%. Чувствительность метода невелика.

Ю. М. Толмачев (1936) определял содержание рубидия в растворах хлористых солей, выделенных из минералов методом Lawrence Smith. Раствор вводился в углубление, сделанное в нижнем электроде, в количестве 0.05 мл через каждую минуту. Экспозиция была равна 10 минутам. Для оценки содержания рубидия применялся метод сравнения с растворами-эталонами. Автор пользовался инфракрасными линиями рубидия 7800.23 и 7947.60Å. Автор указывает, что точность, получаемая с искрой, выше, чем с дугой.

Louis A. Strait (1939) определял содержание рубидия в соках растений. Он пользовался в качестве источника света конденсированной искрой, которая возбуждалась между цилиндрическими электродами. На электроды наносилось по 0.04 мл препарированных соков растений. Для оценки содержания рубидия автор пользовался отношением интенсивностей линий рубидия 4215.58 и 4201.81Å и линии индия 4101.8Å. Точность метода ± 10%.

Совершенно особенная методика применена в работе W. M. Cohn (1939). Исследуемые образцы были переведены в хлориды, которые высушивались и растирались в порошок. Они вводились в шарик, припаянный к разрядной трубке. После того как трубка была откачана, встряхиванием порошок переводился в узкую часть разрядной трубки. Через трубку пропускался разрядный ток напряжением в 7500 V; свечение в капилляре проектировалось на щель спектрографа, снимались спектрограммы. Искомая концентрация элемента определялась по зачернению линий рубидия. Проверка методики на искусственных смесях дала точность ± 1%.

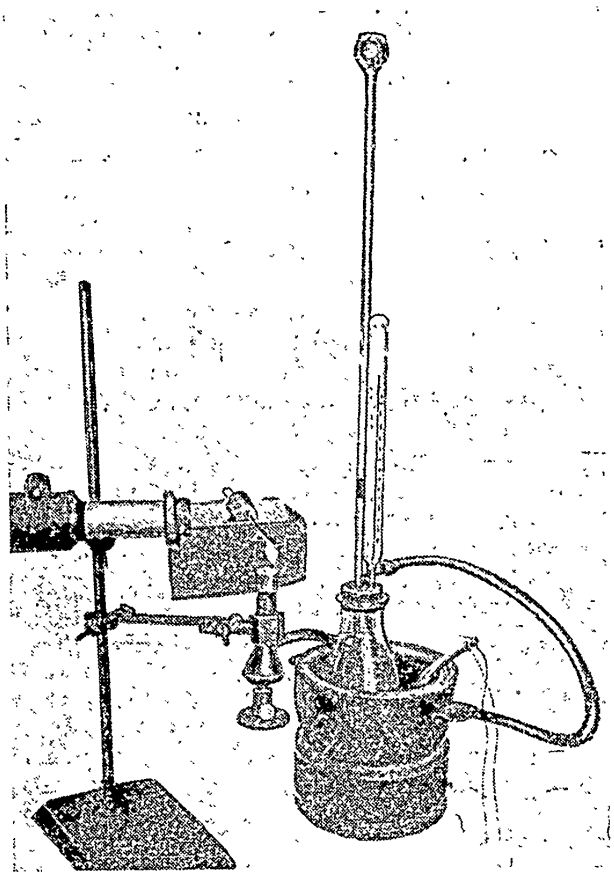


Рис. 1. Горелка с парами ацетона

Рассматривая приведенную литературу, можно указать, что наиболее чувствительными способами возбуждения спектра для определения рубидия являются вольтова дуга и пламя; они позволяют определить тысячные доли рубидия, чувствительность искры ниже. Что касается точности определения, то наиболее точные результаты можно получить с пламенем; искра также дает удовлетворительную точность. Наименее точные результаты получаются с вольтовой дугой. В последних работах точность была повышена тем, что пользовались сравнением не абсолютных, а относительных интенсивностей линий искомого вещества и внутреннего стандарта, но все же ошибка, получаемая с дугой, больше, чем с пламенем и искрой. При употреблении пламени авторы указывают, что хорошие результаты получаются при работе с растворами. В случаях, когда приходится работать с сухими размельченными образцами, возникают затруднения вследствие неполного сгора-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ния пробы. Большинство из рассмотренных выше методов спектроскопического определения рубидия применялось для определения рубидия в минералах, горных породах, минеральных водах; для точного количественного спектроскопического определения рубидия в тех объектах, с которыми нам пришлось иметь дело, оказалось необходимым значительно видоизменить, а иногда и заново разработать наиболее подходящие приемы анализа.

В настоящем исследовании были произведены определения содержания рубидия в морской воде, организмах и почвах. В этих объектах наблюдались, с одной стороны, большие колебания в концентрации рубидия (от ничтожных концентраций, находящихся на пределе чувствительности, до 0.1% Rb), с другой стороны — большие различия в валовом составе исследуемых образцов, — поэтому возникла необходимость применить разные методики.

2. Рассмотрение методов спектроскопического определения рубидия, использованных в данной работе

а) Спектроскопическое определение рубидия в морской воде при помощи пламени паров ацетона

Содержание рубидия в морской воде очень незначительно; желательно было сделать эти определения без предварительной химической обработки, так как применение реактивов всегда может внести нежелательные изменения пробы. Для этого случая обычные методы спектрального анализа оказались непригодными, и была разработана специальная методика. При выборе источника света было произведено много предварительных опытов. В начале исследования были направлены к разработке методики с применением в качестве источника возбуждения спектра пламени. Было испробовано кислородно-газовое пламя, но оно давало очень сильный сплошной фон, который совершенно покрывал слабые линии Rb в спектре морской воды. Далее мы произвели опыты с горелкой со светильным газом, в спектре которого сплошной фон почти совсем отсутствовал; при больших экспозициях можно было получить линии рубидия, но вследствие непостоянства давления и состава газа эта горелка не могла быть применена. Наиболее удовлетворительный результат получился при употреблении в качестве источника возбуждения спектра пламени паров ацетона. Температура этого пламени несколько выше температуры пламени светильного газа, но ниже кислородно-газового пламени; сплошной фон в спектре пламени паров ацетона очень незначителен. Установка для пламени с парами ацетона имеет следующее устройство.

Для получения горючей смеси применяется приспособление, представляющее собою карбюратор, вырабатывающий смесь паров ацетона с воздухом. Карбюратор снабжен манометром для измерения давления воздуха, подающегося компрессором; кроме того, имеется приспособление для регулирования температуры карбюратора; точная регулировка температуры необходима для поддержания постоянного режима пламени. Горючая смесь из карбюратора поступает в горелку Меккера (общий вид горелки см. на рис. 1).

Для внесения пробы в пламя полоски из беззольного фильтра пропитываются концентрированной морской водой (по 1 мл в каждую полоску), высушиваются в сушильном шкафу при температуре около 80° С и при помощи платиновой проволоки вносятся в пламя. Снимки спектрограмм производятся на стеклянном спектрографе Гильгера, на пластинках НИКФИ, инфрахром 810. На этих пластинках очень четко получаются линии Rb 7800.23Å и 7947.60Å.

Для определения содержания Rb морская вода выпариванием концентрируется в 4 раза. Полученный концентрат вводится в полоски фильтровальной бумаги по одному мл в каждую полоску. Чтобы получить линии Rb в морской воде, недостаточно вводить в пламя одну полоску; а необходимо внести в пламя четыре полоски, последовательно экспонируя их спектр на одно и то же место фотопластинки. Получаемый спектр чрезвычайно прост. Он состоит из четырех линий Na — 5889.965 и 5895.932Å; 8194.93Å и 8183.33 (последние линии спек-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

трографом не разделяются), двух линий K : 7664.91 и 7698.98Å и двух линий Rb : 7800.23 и 7947.60Å.

По мере испарения Na в спектре появляются красная и зеленая полосы молекулярного спектра солей кальция.

Вследствие низкой температуры горелки с ацетоновым пламенем малолетучие составные части пробы не испарялись до конца, а потому подбиралось такое время экспозиции, чтобы испарился весь рубидий, и действительно, при повторном снимке линий Rb в спектре не получалось. Оказалось, что весь рубидий испаряется в четырех полосках в течение 30 мин. Качественный анализ несгоревшей пробы показал, что в ней остаются следующие элементы: Mg, Ca (главные составные части), Si — в большом количестве, Fe, B — незначительные количества, Al, Ti — следы. Для производства анализов на рубидий приготовлялись стандартные растворы, соответствующие составу морской воды, сконцентрированной в 4 раза. В 100 мл воды было введено: NaCl — 10.88 г, $MgCl_2$ — 1.54 г, $MgSO_4$ — 0.58 г, $CaSO_4$ — 0.48 г, K_2SO_4 — 0.36 г, $CaCO_3$ — 0.04 г. Стандартная смесь была проверена спектроскопически на отсутствие рубидия. В стандартные смеси был введен рубидий в количестве 0.000 05, 0.000 1, 0.000 16 и 0.000 20%. На каждой пластинке снимались стандарты и испытуемые пробы морской воды. Ввиду слабой интенсивности линий Rb оценка содержания производилась по визуальному сравнению интенсивностей линий Rb в образцах и стандартах. Средняя ошибка равна ± 10—25%. [1]

Этим методом было определено содержание Rb в воде ряда морей и озер.

б) Спектроскопическое определение рубидия в морской воде при помощи дуги постоянного тока

Результаты, полученные с пламенем паров ацетона, были проконтролированы при помощи дуги постоянного тока. Попытки применить дугу постоянного тока для определения рубидия в морской воде встретили затруднения. Содержание рубидия в морской соли равно $n \cdot 10^{-4}$%, чувствительность дуги при обычных приемах оказалась мала для определения этой концентрации рубидия. Для увеличения чувствительности дуги было увеличено количество испаряемого материала до 0.07 г путем многократного прибавления в углубление угольного электрода по мере испарения пробы. Этот прием оказался вполне удовлетворительным и дал возможность определить содержание рубидия в морской воде. В основном метод заключался в следующем. Морская вода выпаривалась до сухого остатка. Стандарты получались путем выпаривания соответствующих стандартных растворов. Полученные сухие стандарты содержали 0.00028, 0.00056, 0.0011 и 0.0022% Rb. Дуга питалась постоянным током напряжения 120 V, силой тока 8 А, экспозиция была равна четырем минутам, причем в течение 2.5 мин. съемка происходила так, чтобы нижний электрод служил катодом, после этого направление тока изменялось, и съемка продолжалась еще 1.5 мин. Подсыпание пробы производилось через определенные промежутки времени.

Для оценки содержания рубидия измерялось зачернение линии рубидия 7800.23Å и соответствующего фона. Эти измерения производились при помощи микрофотометра Цейса. Фон измерялся непосредственно около линии рубидия с обеих сторон, и среднее из двух отсчетов применялось для дальнейших расчетов. По данным для стандартов строился градуировочный график: по оси абсцисс были нанесены логарифмы концентраций, по оси ординат — разность зачернений (ΔS) линий рубидия и прилегающего фона.

По этому градуировочному графику определялось содержание рубидия в исследуемых образцах. Данный метод привел к вполне удовлетворительным результатам. Средняя погрешность ± 10—20%.

---

[1] Точность можно считать удовлетворительной, принимая во внимание очень малые концентрации рубидия в исследуемых объектах.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

в) Метод спектроскопического определения рубидия в организмах

Для определения рубидия в организмах пламя паров ацетона не давало хороших результатов. Причиной этого была низкая температура пламени, при которой проба не испарялась целиком. Валовой состав проб колебался в данном случае уже довольно значительно. Все это сказывалось на получаемых результатах. После ряда предварительных опытов для анализа растений и животных организмов был выбран следующий метод.

Исследуемые растения озолялись в муфельной печи при температуре около 420° С. Чтобы выяснить возможные потери рубидия при озолении, нами взята была искусственная смесь, близкая к составу растений; в нее введен был рубидий в таком количестве, чтобы процентное содержание его равнялось 0.025%. Смесь была прокалена в муфельной печи при тех же условиях, как и при озолении растений. В прокаленной смеси было определено содержание рубидия спектроскопическим методом. Оказалось, что заметных потерь рубидия при озолении не происходит. Второй опыт для выяснения возможных потерь рубидия при озолении был проведен с растением *Zea mays*. Было определено содержание рубидия в золе *Zea mays*, полученной при 420, 525 и 625° С. Были получены следующие данные для содержания рубидия при расчете на живой вес:

	420° С	525° С	625° С
Zea mays . . .	0.00062%	0.00068%	0.00073%

Результаты этих опытов показывают, что потери при озолении если и существуют, то очень незначительные, не выходящие за пределы ошибок.

Принимая во внимание результаты проведенных опытов, часть растений в дальнейшем озолялась при температуре около 500° С. В качестве источника возбуждения спектра была взята вольтова дуга постоянного тока с угольными электродами, напряжения 120 V, силы тока 8 А. Нижний электрод имел коническое углубление 5 мм глубины. Верхняя часть угля обтачивалась до 4 мм. В углубление нижнего угля насыпались испытуемые пробы. При горении дуги нижний уголь служил катодом. Съемка происходила на стеклянном спектрографе Гильгера (малая модель). Щель была равна 0.02 мм.

Свет дуги проектировался на щель спектрографа при помощи системы двух линз с фокусными расстояниями 80 и 160 мм. Вторая линза была снабжена диафрагмой, которая позволяла проектировать на щель всегда определенный участок дуги, что увеличивало постоянство. Для определения рубидия применялись инфракрасные линии 7800.23Å и 7947.60Å. Фиолетовые линии в этом случае были непригодны, так как испытуемые образцы содержали железо.

В качестве стандартов были приготовлены искусственные смеси, близкие к составу золы анализируемых растений. Для анализов водорослей эта смесь содержала 33% KCl, 14% NaCl, 29% Na_2SO_4, 5.3% $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, 9% CaO, 7% MgO, 0.65% Fe_2O_3 и 0.65% Al_2O_3, 1.4% SiO_2; при анализах наземных растений искусственная смесь состояла из 46.2% K_3PO_4, 23% $CaCO_3$, 8.4% $CaSO_4$, 6.26% NaCl, 7.48% MgO, 5.2% SiO_2, 3.46% Fe_2O_3. Эта смесь была прокалена перед введением в нее Rb в муфельной печи при температуре около 500° С.

В эти искусственные смеси вводился рубидий в виде хлористого рубидия в количестве 0.0015, 0.0031, 0.0063, 0.013, 0.025, 0.05, 0.1% и 1% Rb. При приготовлении стандартов исходным являлся стандарт самой высокой концентрации (1% Rb); последующие стандарты были получены постепенным разбавлением.

Для того чтобы достигнуть большей равномерности при испарении в дуге, ко всем испытуемым пробам и стандартам примешивался Na_2SO_4 в отношении 1 : 1. Во все испытуемые пробы и стандарты вводился в качестве внутреннего стандарта барий, на который имеются указания в работе Гольдшмидта. Барий вводится в виде $BaCl_2$ в количестве 5% $BaCl_2$ для водорослей и 10% $BaCl_2$ для наземных растений. Введение бария производилось следующим путем: сернокислый натрий смачивался раствором хлористого бария, высушивался

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

на водяной бане и тщательно растирался в ступке. Полученный сернокислый натрий вводился в испытуемые вещества и стандарты в отношении 1 : 1.

Линии бария 7780.46, 7905.77, 7911.31Å очень удобно расположены по отношению к линиям Rb 7800.23 и 7947.60Å. Линии бария 7905.77Å и 7911.31Å нашим спектрографом не разделялись. Золы растений содержат бария очень мало и в их спектрах указанные линии не появляются. Для того чтобы исследовать, как происходит поступление в пламя дуги двух сравниваемых элементов Rb и Ba, была получена спектрограмма на движущейся пластинке (рис. 2).

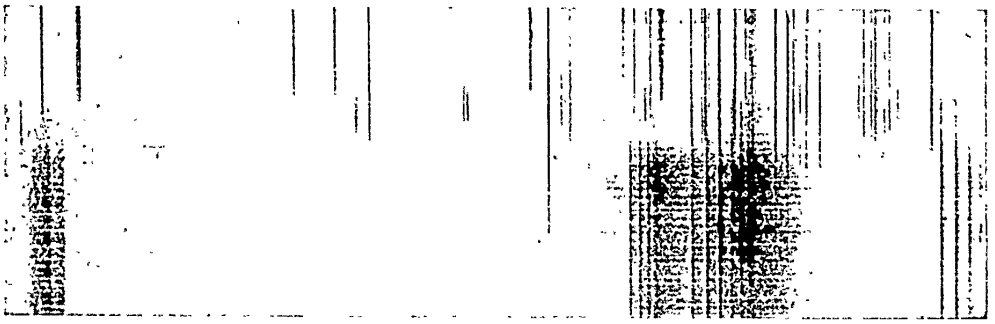


Рис. 2. Спектрограмма, полученная на движущейся пластинке

Опыт состоял в следующем: проба помещалась в углубление нижнего электрода вольтовой дуги, и изображение пламени проектировалось на щель спектрографа, как указано выше. Во время непрерывной экспозиции в течение 8 мин. фотопластинка перемещалась сверху вниз на $^1/_2$ мм через каждые 10 сек. Аналогичный прием был впервые указан в работе Richardson (1938), а позже применен в ряде работ А. К. Русанова (1941).

Рассматривая полученные результаты на приведенной спектрограмме, видно, что Ba находится в пламени дуги более длительное время, чем Rb.

Данные этих опытов приводят к заключению, что при пользовании барием в качестве внутреннего стандарта надо подобрать такую экспозицию, при которой испарялся бы весь Ba и Rb. Это условие выполняется для золы водорослей (навеска в 0.007 г) при экспозиции в 60 сек. При анализах наземных растений время экспозиции было увеличено до 2.5 мин., причем во время фотографирования спектра нижний уголь служил вначале катодом (1 мин. 10 сек.), далее направление тока изменялось, и фотографирование спектра продолжалось еще 1 мин. 20 сек. В работе были неоднократно произведены повторные контрольные снимки, которые подтверждали, что Rb и Ba испарились.

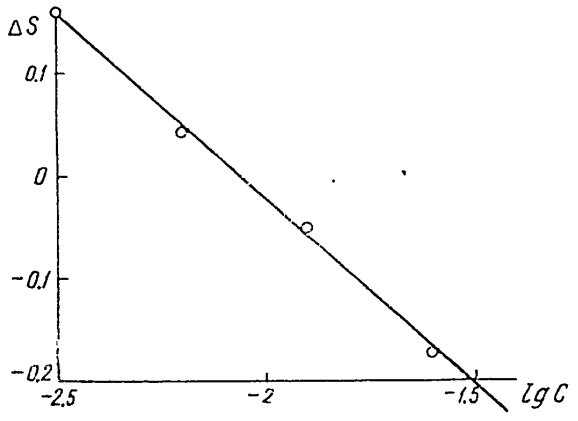


Рис. 3. Градуировочный график для определения содержания рубидия в морских водорослях

Снимки испытуемых образцов и стандартов производились на одной и той же пластинке, чтобы быть уверенным, что условия проявления, свойства эмульсии для них одинаковы. Каждый образец снимался три раза. Для того чтобы мы могли снять больше проб на одной и той же пластинке, мы употребляли следующий прием. При экспонировании кассета открывалась лишь наполовину. После передвижения кассеты на весь возможный промежуток пластинка переворачивалась на 180° и фотографирование спектров продолжалось на

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

второй половине пластинки. При таком способе на пластинке помещалось 58 спектрограмм (четыре стандарта и 16 образцов; в последнее время число спектрограмм было доведено до 100). Для оценки содержания рубидия в золе растений мы находили отношение интенсивностей линий Rb и Ba—при помощи микрофотометра Цейсса. По данным для стандартов строился градуировочный график. По оси абсцисс откладывались lg концентраций, по оси ординат разность зачернений (ΔS) линий Rb и Ba. Полученные графики приводятся ниже (рис. 3, 4, 5).

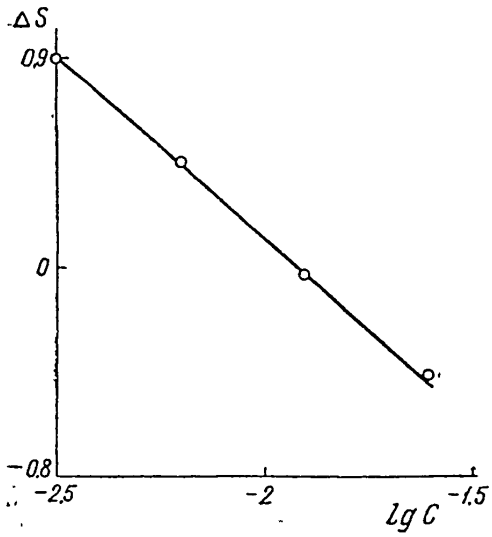


Рис. 4. Градуировочный график для определения содержания рубидия в пресноводных растениях

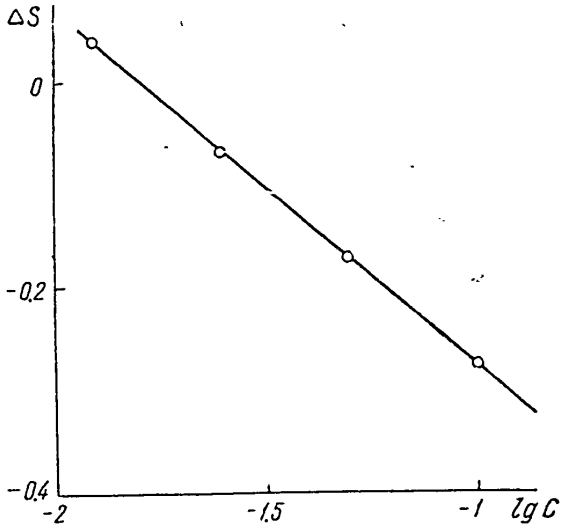


Рис. 5. Градуировочный график для определения содержания рубидия в растениях суши

По этим графикам определялось содержание рубидия в искомых образцах. Относительная погрешность (средняя арифметическая) составляет ± 11—13%.

Для контроля описанного метода были проведены параллельные анализы четырех образцов, выполненные другим способом. Из золы растений был выделен калий. Растворы этого калия были анализированы с помощью ацетиленового пламени на содержание рубидия. В качестве внутреннего стандарта был взят литий. Средняя погрешность равна ± 6%. Данные этих опытов приводим в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение двух методов анализа на содержание Rb в растениях (в %)

Название образца	Пламя	Дуга
Polygonum persicaria L.	0.054	0.057
Zea mays L.	0.031	0.034
Centaurea jacea L.	0.026	0.029
Nuphar luteum Sm. (стебли)	0.023	0.020

Из полученных результатов видно, что оба метода дают очень хорошее совпадение, что подтверждает надежность выбранного метода.

Метод с дугой постоянного тока был применен и для определения рубидия в насекомых. При анализе насекомых были внесены небольшие изменения:

1. Для регулирования одинаковости испарения подмешивался NaCl вместо Na_2SO_4. В этом случае вещество испаряется быстрее, и можно было увеличить навеску до 0.012 г, что увеличивало чувствительность метода.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

2. Снимки производились на пластинках, очувствленных для инфракрасной области, но максимум лежал около 7700Å. Эти пластинки отличались большей прозрачностью, чем ранее примененные пластинки, но вторая линия Rb 7947.60Å на них не видна. В качестве внутреннего стандарта употреблялся также барий. В остальном метод оставался тем же, что и при анализе растений. Полученный градуировочный график прилагается (рис. 6). Точность метода такая же, как при анализах растений.

г) Спектроскопические определения рубидия в почвах

Первые определения в почвах, а также в илах были произведены тем же методом, который был принят для анализа растений. Различие состояло в том, что анализируемые пробы не озолялись, а высушивались в термостате до постоянного веса при температуре 105° С. Стандарты были сделаны из смеси,

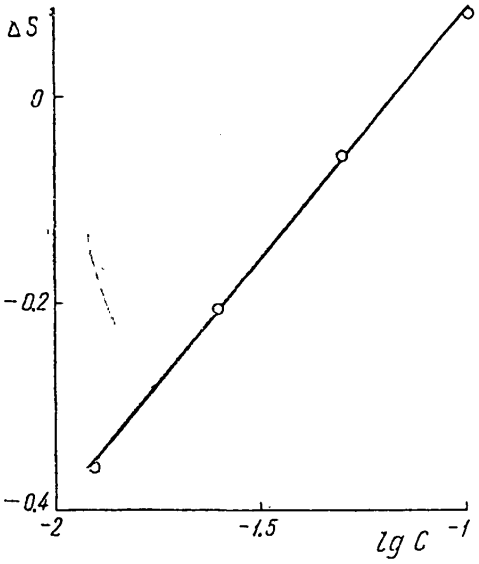


Рис. 6. Градуировочный график для определения содержания рубидия в насекомых

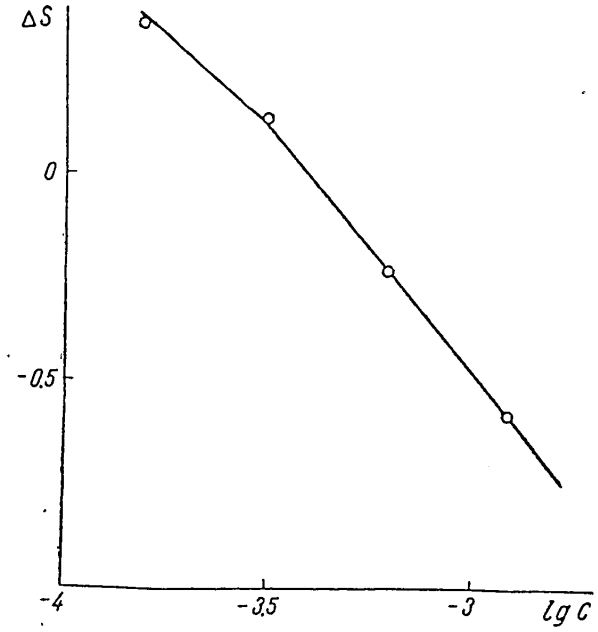


Рис. 7. Градуировочный график для определения содержания рубидия в почвах

соответствующей составу почв, и в нее был введен рубидий в количествах 0.0031, 0.0063, 0.013 и 0.025%. Средняя погрешность в этом случае равна ± 15%.

В дальнейшем был разработан метод спектроскопического определения рубидия в почвах, который давал более высокую точность. Предварительно почвы озолялись при температуре, не превышающей 500° С, из золы были выделены щелочи методом Лауренса-Смита. Полученные хлориды щелочей растворялись в небольшом количестве воды. Первые определения рубидия в этих растворах были произведены с искрой (схема Фейснера), но выяснилось, что чувствительность искры (схема Фейснера) слишком мала, она позволяла определить сотые доли % рубидия, с трудом 0.005% Rb. Однако оказалось возможным повысить чувствительность искры при определениях содержания рубидия, прибавляя к раствору большие количества солей калия и натрия (подробнее см. в следующем параграфе). Этот прием позволил обнаружить 0.001% Rb. Дальнейшие опыты показали, что еще более высокую чувствительность на рубидий можно получить при помощи дуги высокого напряжения в 5000 V с балластным сопротивлением в 5000Ω. Такая дуга позволяла определить 0.0001% Rb при большой экспозиции даже стотысячные доли

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

процента. В этом случае жидкость наливалась в тарелочный электрод, состоявший из стеклянного сосуда диаметром в 20 мм; в центре его при помощи платиновой проволоки закреплялся угольный стерженек, заточенный клином. В нижнем угольке был сделан до середины его прорез шириной в 0.3 мм. Верхний электрод, тоже угольный, был также заточен клином. В стеклянный сосуд наливалось 3 мл раствора. Дуга помещалась непосредственно перед щелью спектрографа, без конденсирующих линз. Длина дуги равнялась 2.5 мм. Это расстояние устанавливалось при помощи стеклянной пластинки. Положение дуги было точно фиксировано. Для наблюдения за точной установкой служил указатель, вращающийся на уровне дуги на прочно закрепленной подставке. Кроме того, установка проверялась проектированием изображений дуги при помощи линзы на экран. Стандартами служили растворы, близкие по составу к исследуемым образцам. В них введен был рубидий в количестве 0.00016, 0.00031, 0.00063 и 0.0013%. В качестве внутреннего стандарта служил литий (1.3% LiCl). Для оценки содержания рубидия сравнивались интенсивности линий Rb 7800.23Å и 7947.68Å и линии лития 8126.5Å. Для измерения зачернений пользовались микрофотометром Цейсса. Стандарты и исследуемые образцы снимались на одной пластинке, каждый образец снимался два раза.

При построении градуировочного графика были нанесены на оси абсцисс логарифмы концентраций, а по оси ординат — разность зачернений (ΔS) линии Rb 7800.23Å и линии Li 8126.52Å. Полученный градуировочный график приведен на рис. 7. Данный метод вместе с большой чувствительностью дает хорошую точность, средняя погрешность равняется ± 4%.

Приводим примерные определения, произведенные данным методом:

Введено Rb, %	*Получено* Rb, %	*Введено* Rb, %	*Получено* Rb, %
0.00029	0.00029	0.00029	0.00028
0.00029	0.00030	0.002	0.0021
0.00029	0.00029	0.002	0.0021
0.00029	0.00030	0.002	0.0019

Для проверки вопроса о том, не происходит ли при озолении и химической обработке потери Rb, был проведен следующий опыт. Стандарт в 0.1% Rb, которым пользовались при анализе почв, был прокален при тех же условиях, как почвы, из него выделены были щелочи методом Лауренса-Смита и определено содержание Rb при помощи дуги высокого напряжения. Получились следующие результаты:

	Введено Rb, %	*Получено* Rb, %	*Относительная погрешность*, %
	0.1	0.099	1
	0.1	0.1	0
	0.1	0.093	7
Среднее	0.1	0.097	3

Кроме того, все осадки в ходе химической обработки были проверены на содержание в них рубидия, и линий Rb в спектре осадков обнаружено не было.

Далее мы определили одну и ту же почву (солончак) один раз указанным методом. Второй раз почва была высушена при 105° С, и в ней определено содержание рубидия методом спектроскопического анализа при помощи дуги постоянного тока. Первый метод дал $6.7 \cdot 10^{-3}$% Rb, второй метод — $6.4 \cdot 10^{-3}$% Rb.

Эти данные подтверждают надежность выбранного нами метода спектроскопического анализа с применением дуги высокого напряжения.

3. Влияние на интенсивность линий рубидия основного состава пробы

В процессе работы было обнаружено, что на интенсивность линий рубидия влияет валовой состав пробы. Влияния эти оказались различными в различных источниках света и во многих случаях значительными. Отсюда возникла не-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

обходимость произвести специальные исследования по этому вопросу с целью выяснить эти влияния и учесть их при производстве анализов. Рассмотрению этих исследований и посвящен данный раздел.

а) Влияние на интенсивность линий рубидия солей NaCl, KCl, NaBr, NaJ, NaF в пламени паров ацетона

В первую очередь были проделаны опыты для выяснения изменения интенсивности линий рубидия при одновременном введении в пламя солей других щелочных металлов (натрия и калия). Опыты были поставлены следующим образом.

Были взяты растворы, содержащие 0.001% RbCl и различные количества NaCl, а именно: 0.1%, 1% и 4%. В табл. 2 приведены данные для интенсивности линии Rb 7800.23Å, полученные при микрофотометрировании линий на микрофотометре Цейсса.

Таблица 2

Влияние подмеси NaCl на линии Rb

Состав пробы, %	Величина отклонения гальванометра (за нуль принималось отклонение, соответствующее среднему фону)
0.001 RbCl + 0.1 NaCl	92.4
0.001 RbCl + 1 NaCl	38.4
0.001 RbCl + 4 NaCl	13.0

Опыты с влиянием NaCl на линии Rb были повторены много раз с различными концентрациями Rb и давали всегда определенное сильное ослабление линий Rb. Далее были проведены опыты для изучения влияния KCl на интенсивность линий Rb.

Предварительно KCl был проверен на чистоту; линий рубидия в его спектре не обнаружилось. Были взяты растворы, содержащие 0.001% RbCl и 0.1% KCl, 1% KCl и 5% KCl. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из полученных данных видим, что прибавление KCl ослабляет очень незначительно линии Rb.

Кроме того, на снимках с хлористым натрием заметно также ослабление интенсивности линий K. Это различное действие солей KCl и NaCl трудно объяснить различием в потенциалах возбуждения, так как оно ничтожно и для линии Rb как раз потенциал возбуждения меньше, чем потенциал возбуждения указанных линий K и Na.

Различное влияние NaCl и KCl на интенсивность линий Rb нельзя объяснить влиянием теплоты испарения, так как теплоты испарения NaCl, KCl и RbCl близки, и RbCl имеет наиболее низкую теплоту испарения.

Рассмотрим величину, характеризующую прочность молекул. Ниже приведена табл. 4, дающая значения теплот образования рассматриваемых соединений.

Из этой таблицы видно, что теплоты образования для NaCl и RbCl близки и меньше, чем теплота образования KCl. Возможно, что различное влияние солей NaCl и KCl на линии Rb объясняется различной прочностью этих соединений. Если это так, то, казалось бы, что NaF должен оказывать еще меньшее ослабляющее действие на линии Rb.

Такие опыты были проделаны. NaF прежде всего был проверен на чистоту, следов Rb в нем обнаружено не было. После этого были сняты спектры растворов, которые содержали 0.001% RbCl, 0.1% NaF и 4% NaF. Полученные данные приводятся в табл. 5.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 3

Влияние подмеси KCl на линии Rb

Состав пробы, %	Величина отклонения гальванометра
0.001 RbCl + 0.1 KCl . .	66.5
0.001 RbCl + 1 KCl . .	57.5
0.001 RbCl + 5 KCl . .	53

Таблица 4

Теплота образования соединений различных солей

Соединения (в газообразном состоянии)	Теплота образования, ккал/мол 6
RbCl	97.4
NaCl	97.7
NaBr	86.0
NaF	130
KCl	101.4

Таблица 5

Влияние подмеси NaF на линии Rb

Состав пробы, %	Величина отклонения гальванометра
0.001 RbCl + 0.1 NaF . . .	90.3
0.001 RbCl + 4 NaF . . .	93.8

Таблица 6

Влияние подмеси NaBr на линии Rb

Состав пробы, %	Величина отклонения гальванометра
0.001 RbCl + 0.1 NaBr . .	197.5
0.001 RbCl + 1 NaBr . .	112.5
0.001 RbCl + 4 NaBr . .	46.0
0.001 RbCl + 7 NaBr . .	14.5

Таким образом, действительно NaF не действует ослабляюще на линии Rb.

Было изучено также влияние на линии Rb солей NaBr и NaJ. В табл. 6 и 7 приведены полученные результаты.

Таблица 7

Влияние подмеси NaJ на линии Rb

Состав пробы, %	Величина отклонения гальванометра
0.001 RbCl + 0.1 NaJ . .	184.8
0.001 RbCl + 4 NaJ . .	111.4
0.001 RbCl + 10 NaJ . .	35.9

NaBr и NaJ ослабляют значительно линии рубидия, как это и следовало ожидать, вследствие малых теплот образования этих соединений.

Из проделанных опытов можно сделать следующие выводы:

1. NaCl, NaBr и NaJ действуют ослабляюще на линии рубидия.

2. KCl незначительно ослабляет линии рубидия, NaF вовсе не ослабляет интенсивности линий рубидия.

3. Установлено существование связи между величиной энергии образования данных соединений и их ослабляющим действием на интенсивность линии рубидия.

С. Л. Мандельштам (1939) в своем теоретическом исследовании о процессах, происходящих в пламени, подтвердил наблюденные нами явления. Он показал, что ослабление линий Rb в случае больших количеств NaCl объясняется тем, что освобождающийся в результате диссоциации Cl смещает степень диссоциации RbCl, уменьшая парциальное давление, следовательно, и интенсивность спектральных линий рубидия. Чтобы учесть ослабляющее действие солей натрия и калия при производстве анализов морской воды, где хлористый натрий является главной составной частью, стандартные растворы приготовлялись близкими по составу к исследуемым образцам. В этом случае ослабляющее действие хлористого натрия в образцах и стандартах выравнивалось.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

5) Влияние на интенсивность линий рубидия основного состава проб в вольтовой дуге постоянного тока

Чтобы изучить, как влияет валовой состав пробы на интенсивность линий рубидия в дуге постоянного тока, были получены спектрограммы стандартных смесей, содержащих 0.0063% Rb и 0.013% Rb и имеющих валовой состав, близкий к составу золы водорослей, растений суши и почв. В первых двух случаях стандарты содержали много солей калия и натрия, в последнем случае главной составной частью пробы был SiO_2. Интенсивность линий рубидия оказалась одинаковой в спектре первых двух стандартов и значительно выше, чем в спектре стандартной смеси, приготовленной для анализа почв.

С. А. Боровик и автор (1937) указали, что введение в дугу между угольными электродами солей натрия и калия усиливает интенсивность линий нейтральных атомов некоторых элементов. С. Л. Мандельштам в 1938 г. объяснил это усиление интенсивности линий изменением температуры дуги при введении в нее солей натрия и калия.

Повидимому, повышенная интенсивность линий рубидия в случаях, указанных в данной работе, когда в пробе присутствует много солей калия и натрия, можно также объяснить изменением температуры дуги. Чтобы исключить влияние валового состава при производстве анализов при помощи вольтовой дуги, стандартные смеси делались близкими по составу к исследуемым образцам; кроме того, к анализируемым образцам и стандартам подмешивался сернокислый натрий в отношении 1 : 1.

в) Влияние на интенсивность линий рубидия в искре (схема Фейснера) $NaCl$, Na_2SO_4, KCl, HCl и CH_3COOH

В опытах с искрой (схема Фейснера) было обнаружено значительное повышение интенсивности линий рубидия при введении в раствор больших количеств NaCl. В связи с этим было исследовано влияние на линии рубидия солей NaCl, Na_2SO_4, KCl, а также HCl и CH_3COOH.

В этом случае жидкость наливалась в тарелочный электрод такого же устройства, как тот, который применялся в установке с дугой высокого напряжения.

Для того чтобы добиться большего постоянства условий возбуждения искры, в первичной цепи поддерживалось постоянное напряжение 90 V, контролируемое тепловым вольтметром.

Концентрация рубидия во всех пробах одна и та же — 0.01% на металл. Концентрация вводимых солей и кислот бралась эквимолярная, чтобы сравнивать действие одинакового числа ионов различных элементов и групп. Взяты были растворы CH_3COOH; HCl; Na_2SO_4, NaCl, KCl трех концентраций 0.01, 0.1 нормального и нормальный.

Снимались спектрограммы на спектрографе Гильгера с стеклянной оптикой; примененные пластинки — НИКФИ-Икофрахром 810.

Измерялось зачернение линий рубидия 7800.23Å на микрофотометре Цейсса для спектральных линий.

Полученные данные сведены на прилагаемом графике (рис. 8). Здесь на горизонтальной оси нанесены логарифмы концентраций примесей, выраженных в долях нормального; на вертикальной оси нанесены показания гальванометра, причем за ноль принято отклонение, соответствующее фону.

Как видим на графике, наибольшее усиление линий рубидия дает KCl; для нормального раствора KCl это усиление соответствует приблизительно пятикратному увеличению концентрации Rb. NaCl дает меньшее увеличение яркости линии Rb; почти такое же действие обнаруживает Na_2SO_4; уксусная и соляная кислоты дают очень незначительный эффект. Изменение наклона кривой показывает, что с увеличением концентрации подмешиваемого продукта усиление линии достигает некоторого насыщения. Одновременно с усилением линии рубидия обнаружилось ослабление линий кислорода, располо-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

женных в этой области спектра. Линии кислорода, будучи очень яркими в чистой воде, при больших концентрациях солей очень значительно ослабляются.

Чтобы выяснить, не является ли усиление линии рубидия в результате общего усиления разряда, было налажено измерение силы тока в искровом контуре; по ряду соображений для этих измерений был применен следующий способ. В цепь искрового контура последовательно с искрой включалась маловольтовая (5 V) лампочка накаливания; на некотором расстоянии от нее помещался обычный термостолбик. Стрелочный гальванометр чувствительностью 10^{-6} А измерял силу тока, даваемого термостолбиком. Проградуировав это приспособление постоянным током, определили силу тока в контуре 0.2 А. Оказалось, что все растворы, которые обнаружили такие большие колебания яркости линий рубидия, дали колебания в силе тока искрового контура не больше 1%, то есть практически сила тока оставалась неизменной, тогда как всякое колебание напряжения в первичной цепи трансформатора и изменение длины искрового промежутка давали очень значительные колебания силы тока в искровом контуре.

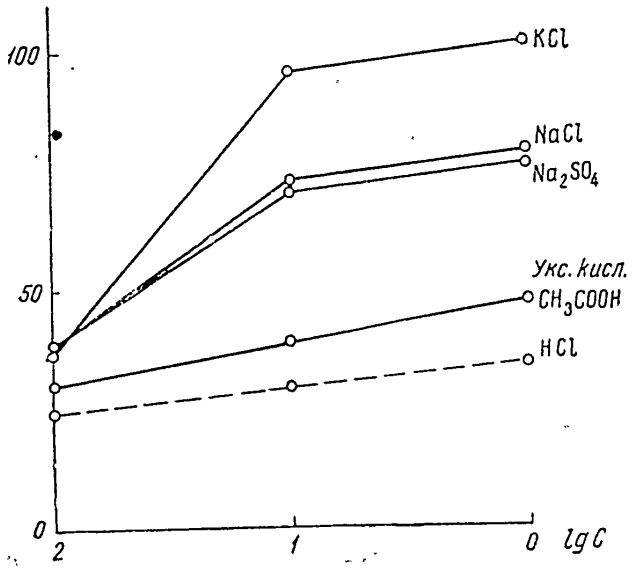


Рис. 8. Изменение интенсивности линий рубидия при введении в раствор солей NaCl, Na_2SO_4, KCl, HCl и CH_3COOH в различных концентрациях

Эти опыты показали, что в искре мы наблюдаем увеличение интенсивности линий рубидия при прибавлении солей KCl, NaCl и Na_2SO_4. Это увеличение достигает некоторого максимума, дальнейшее увеличение концентрации KCl, NaCl и Na_2SO_4 уже почти не вызывает усиления интенсивности линий рубидия.

Полученные результаты указали на возможность повысить чувствительность анализа на рубидий при помощи искры, прибавляя к раствору большие количества NaCl и KCl.

Подводя итоги проделанной методической работы, считаем важными следующие моменты:

1. Для определения очень малых количеств рубидия, $n \cdot 10^{-5}$— $n \cdot 10^{-4}$% при большом содержании NaCl, что имеется в воде морей, разработан метод спектроскопического определения рубидия при помощи пламени паров ацетона. Метод отличается большой чувствительностью, простотой в обращении. Точность его ± 10—25%; ее можно считать вполне удовлетворительной, принимая во внимание очень малые концентрации рубидия в исследуемых объектах.

Второй метод, разработанный для определения рубидия в морской соли, метод спектроскопического определения рубидия при помощи дуги постоянного тока. Используя его, удалось достигнуть хороших результатов при испарении сравнительно больших количеств морской соли (0.07 г.). В связи с постоянством состава воды различных морей можно было не вводить внутреннего стандарта, а получить вполне удовлетворительный результат, сравнивая интенсивность линии рубидия с интенсивностью фона. Точность метода также ± 10—20%.

2. Для определения содержания рубидия в растворах порядка $n \cdot 10^{-4}$— $n \cdot 10^{-3}$% разработан метод определения при помощи дуги высокого напряжения. Он отличается чрезвычайной чувствительностью на рубидий — можно определить 0.0001% Rb и меньше; вместе с тем он дает и высокую точность ± 4%

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

даже при определении малых концентраций. Его применили для определения содержания рубидия в почвах. В качестве внутреннего стандарта был выбран литий. Метод может быть очень рекомендован как отличающийся большой чувствительностью и точностью.

3. Для определения содержания рубидия порядка $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-1}$% Rb в золах растений и организмов применен метод спектроскопического определения рубидия в дуге постоянного тока. Для регулирования испарения и уменьшения влияния на линии Rb валового состава пробы был подмешан ко всем пробам и стандартам Na_2SO_4. В качестве внутреннего стандарта был введен барий. Точность метода ± 10—13%, что вполне достаточно было для решения поставленных задач.

При помощи этих методов получены вполне удовлетворительные результаты.

При разработке методик спектроскопического анализа для определения содержания рубидия в воде морей, организмах и почвах производились исследования над влиянием на линии рубидия основного состава пробы в пламени паров ацетона, в искре (схема Фейснера) и в дуге постоянного тока. Эти влияния оказались значительными и различными в различных источниках возбуждения спектра и были учтены при производстве анализов.

III. СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ, В ВОДЕ СОЛЕНЫХ ОЗЕР И В ПОЧВАХ

1. Содержание рубидия в морской воде

Вопрос о содержании рубидия в морях уже давно был затронут исследователями: Grandeau в 1862 г. исследовал воду Атлантического океана и Мертвого моря, но рубидия в ней не нашел. Sonstadt в 1870 г. сначала нашел рубидий и цезий в морской воде, но позже отказался от своих выводов. В 1871—1878 гг. К. Шмидт произвел разнообразные анализы состава морей; в числе других элементов он определял и содержание рубидия. Он нашел, что в среднем содержание рубидия в морской воде равно 0.00124% Rb. Но метод, которым пользовался К. Шмидт, нельзя считать надежным: он определял рубидий методом непрямого анализа. Этот метод при определении небольших количеств рубидия в присутствии больших количеств калия не дает хороших результатов.

Данные, полученные этим методом, оказались слишком высоки. Позднейшие исследователи их не подтвердили.

Е. С. Буркер в 1932 г. нашел, что вода Черного моря содержит $3.2 \cdot 10^{-5}$% Rb и Азовского моря $2.0 \cdot 10^{-5}$% Rb. V. M. Goldschmidt в 1933 г. определил спектроскопическим методом содержание рубидия в воде Северного моря ($2.0 \cdot 10^{-5}$%). Е. С. Буркер и К. Н. Ковалева в 1940 г., несколько видоизменив свой метод, установили, что содержание рубидия в воде Средиземного моря равно $3.4 \cdot 10^{-5}$%, Английского канала — $2.4 \cdot 10^{-5}$%, в воде Черного моря (Одесский залив) — $4.5 \cdot 10^{-5}$%.

Из приведенного вытекает, что имеющиеся в литературе данные о содержании рубидия в морской воде немногочисленны и не все достоверны.

В. И. Вернадский неоднократно высказывал соображения, что вопрос о содержании рубидия в морской воде нельзя считать окончательно решенным и необходимо его изучать дальше.

Настоящим исследованием было определено содержание рубидия в воде Баренцова, Карского и Японского морей, пролива Лонга, Греческого архипелага, двух проб Черного моря (взятых вблизи Гагр и Евпатории). Кроме того, были исследованы две пробы Черного моря, взятые в одном и том же месте, но с разных глубин — 200 и 1500 м, а также иловые воды Баренцова и Охотского морей. Полученные данные приведены в табл. 8.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 8

Содержание Rb в морской воде (в %)

Название водоема	Место и время взятия пробы	Плотность воды	Содержание Rb	Среднее содержание Rb	Отношение Rb/K
Баренцово море	—	—	$2.0 \cdot 10^{-5}$ $2.0 \cdot 10^{-5}$ $2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.00058
Баренцово море	35 миль к северу от берега бухты, Дальние Зеленцы	1.0221	$1.6 \cdot 10^{-5}$ $1.7 \cdot 10^{-5}$ $2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.00047
Карское море	—	1.0187	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.00058
Японское море	Вблизи Русского острова	1.0220	$2.0 \cdot 10^{-5}$ $2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	0.00055
Греческий архипелаг	—	1.0268	$2.0 \cdot 10^{-5}$ $1.8 \cdot 10^{-5}$ $2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.00050
Пролив Лонга	—	—	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.00047
Черное море	Евпатория, км в 10 от берега, 1937 г.	—	$9.0 \cdot 10^{-6}$ $9.0 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	0.00043
Черное море	Гагры, в расстоянии 1 км от берега, 1937 г.	—	$1.0 \cdot 10^{-5}$ $1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.00048
Черное море	Глуб. 200 м	1.0124	$9.4 \cdot 10^{-6}$ $9.1 \cdot 10^{-6}$ $9.3 \cdot 10^{-6}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$	—
Черное море	Глуб. 1500 м	1.0134	$1.2 \cdot 10^{-5}$ $1.0 \cdot 10^{-5}$ $1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	—
Иловая вода Баренцова моря	Губа Ярышная	—	$2.0 \cdot 10^{-5}$ $2.0 \cdot 10^{-5}$ $2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	—
Иловая вода Охотского моря	Сад-город	—	$1.5 \cdot 10^{-5}$ $1.7 \cdot 10^{-5}$ $2.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	—

Из приведенных данных следует, что содержание Rb в открытых морях одинаково для всех взятых морей. В среднем оно равно $2 \cdot 10^{-5}$% Rb.

Содержание рубидия в Черном море меньше, чем в других исследованных морях. Содержание рубидия в морской воде Черного моря одного и того же места (200 и 1500 м глубины) изменяется очень незначительно. Отношение содержания рубидия к содержанию калия для всех морей является величиной постоянной; оно равно в среднем 0.0005. Содержание рубидия в иловых водах Баренцова и Охотского морей близко к содержанию рубидия в морской воде.

Обратимся к рассмотрению вопроса о содержании рубидия во внутренних морях и соленых озерах, а также в речной воде.

Определения рубидия в ряде озер произвел К. Шмидт (1873, 1875), но эти определения сделаны тем же мало надежным методом и потому недостоверны. В 1913 г. Николаев определил рубидий в озере Индер. Он считает содержание хлористого рубидия в 1 л рапы этого озера равным 0.2550 г.

В 1936 г. академик Н. С. Курнаков и Кузнецов обнаружили рубидий в рапе оз. Индер, но это определение носит качественный характер.

Для рек данных еще меньше, чем для соленых озер.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

К. Шмидт (1873, 1883) нашел следы рубидия в воде Северной Двины, Онеги, Камы и Оби.

В 1934 г. Bossuet исследовал целый ряд рек и источников, берущих начало в Пиренеях, Альпах, Вогезах, в Нормандии и Центральной равнине. Он нашел, что рубидий встречается во всех изученных им водах источников и рек, как глубинных, так и поверхностных. Но все эти определения носят качественный характер. Довольно большое число определений содержания рубидия имеется для минеральных вод. Можно указать на работы Бунзена и Кирхгофа, Вернадского, Фрезениуса, Гаппи, Форкеза, Боссюэ, Линдропа и Ю. М. Толмачева. Содержание рубидия в минеральных водах различно: оно колеблется от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}\%$ для различных минеральных источников.

В данной работе было определено содержание рубидия в Аральском и Каспийском морях, а также в Майнакском лимане, в оз. Индер. Определение содержания рубидия во внутренних морях и соленых озерах было произведено спектроскопическим методом при помощи пламени паров ацетона. Получены следующие результаты:

Таблица 9

Содержание Rb во внутренних морях и в соленых озерах

Водоем	Плотность воды	Среднее содержание Rb, %	Отношение Rb/K
Каспийское море	1.0059	$< 1 \cdot 10^{-6}$	<0.00011
Аральское »	1.005	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.00019
Оз. Индер	—	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.00053
Майнакский лиман	1.129	$9.3 \cdot 10^{-5}$	0.00047

Майнакский лиман представляет собою типичное озеро морского типа. Количество солей в единице объема больше, чем в Черном море, примерно, в 10 раз. Содержание рубидия в Майнакском лимане, примерно, в 10 раз больше, чем в Черном море. Отношение Rb/K для Майнакского лимана совпадает с отношением Rb/K для морей. Оз. Индер содержит большое количество рубидия, а именно 0.00057%. Это хлорно-калиевое озеро. Отношение Rb/K для него равно отношению Rb/K для морской воды.

В воде Каспийского моря рубидий не обнаружен. Принимая во внимание, что метод позволял обнаружить в сухом остатке $2 \cdot 10^{-4}\%$ Rb, можно считать, что содержание рубидия в воде Каспийского моря $< 1 \cdot 10^{-6}\%$.

Отношение рубидия к калию в воде внутренних морей ниже, чем для морской воды.

Было произведено также определение рубидия в Москва-реке. Предварительно вода была сконцентрирована; из нее был осажден кальций. Далее концентрат исследовался спектроскопически при помощи дуги высокого напряжения. Содержание рубидия в Москва-реке можно считать равным $1.6 \cdot 10^{-7}\%$. В силу ряда причин мы не могли произвести определения рубидия в воде других рек. (Было сделано еще вначале одно полуколичественное определение рубидия в воде реки Клязьмы, притока р. Москвы, которое подтвердило порядок содержания рубидия, полученный для Москва-реки.) Количественных определений рубидия в речной воде, как указывалось выше, нет, поэтому мы приводим полученное нами значение, которое позволяет нам хоть немного ориентироваться в этом вопросе.

Из сказанного можно сделать следующие выводы. Данные, полученные Шмидтом для содержания Rb в морской воде (в среднем 0.0012% Rb), слишком высоки. Содержание рубидия в морской воде, как мы установили, равно $2 \cdot 10^{-5}\%$. Эти данные хорошо совпадают с данными Гольдшмидта для Северного моря и Буркера для Средиземного моря и Английского канала. Содержание рубидия в воде Черного моря по полученным автором данным равно

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

в среднем $9.4 \cdot 10^{-6}$%. Что касается отношения Rb/K для морей, как мы нашли, оно одинаково и равно в среднем 0.0005.

Для внутренних морей замечается значительное понижение отношения Rb/K. Так, для Аральского моря оно равно 0.00019, а для Каспийского <0.0001.

Гольдшмидт изучал соотношение между количеством вещества, находящегося в круговороте в осадочном цикле. Он подсчитал, что каждому килограмму морской воды соответствует растворенное вещество, получающееся из 0.594 кг выветрившейся породы. Если вся масса щелочных металлов, сделавшихся подвижными, благодаря выветриванию поступит в море, то в морской воде должно было бы содержаться в 1 кг: K = 15.4 г, Rb = 0.2 г. На самом же деле содержится K = 0.38 г, то есть 2.5% от доставленного количества, Rb = 0.0002 г, то есть 0.1% от доставленного количества.

Гольдшмидт считает, что малое содержание рубидия в морской воде объясняется тем, что главная масса его поглощается морскими илами. W. Noll в исследовании «О геохимической роли сорбции» показал, что рубидий может накапливаться в глинистых осадках. Гольдшмидт показал значительное обогащение глин Rb и Cs.

Мы определили содержание рубидия в морских илах, взятых в Баренцовом море, спектроскопическим методом при помощи дуги постоянного тока, описанного в первой главе, и получили следующие результаты:

Место взятия пробы ила Баренцово море	*Содержание* Rb, %
Губа Ярышная, глуб. около 36 м	$7.9 \cdot 10^{-3}$
Губа Ярышная, середина, глуб. около 15 м	$3.9 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, содержание Rb в исследованных илах в среднем равно $5.9 \cdot 10^{-3}$%, то есть значительно превышает содержание рубидия в морской соли.

2. Содержание рубидия в почвах

О содержании рубидия в почвах в литературе имеется очень немного данных. Robinson в 1917 г. произвел определение содержания рубидия в некоторых почвах Америки. Он пользовался при этом хлорплатинатным методом с последующим исследованием полученных растворов спектроскопически. Robinson дает для содержания Rb в почвах значение от следов до 0.01%.

Мы определили содержание рубидия в некоторых почвах СССР (18 образцов), исследуя главным образом верхний слой. Более глубокие слои были проанализированы для двух почв. Пробы были взяты во время меридионального сбора почв Биогеохимической лабораторией. Определения содержания рубидия производились описанным выше спектроскопическим методом при помощи дуги высокого напряжения. Результаты приводятся в табл. 10.

В среднем в исследованных почвах СССР содержание рубидия составляет $6 \cdot 10^{-3}$%.

Содержание рубидия в черноземах, светлокаштановых и подзолистых почвах одинаково. Коэффициент несколько понижается для солончаков, солонцеватых сероземов, а также для темных лесных почв.

Почвы Южного Кавказа составляют исключение: в них содержание рубидия $< 1 \cdot 10^{-3}$%. Определено было также для ряда почв отношение содержаний Rb и K. Приводим эти данные.

Название почвы	*Отношение* Rb/K
Светлокаштановая (гор. A)	0.0033
Светлокаштановая (гор. D)	0.0022
Серозем пустынный (гор. A)	0.0024
Ленинградская подзолистая почва, на валунном суглинке (гор. A)	0.0032
Среднее	0.0028

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 10

Содержание Rb в почвах (в %)

№ пробы	Название почвы	Место сбора	Rb	
			на золу	на сух. вес
3	Глинистый обыкновенный чернозем Гор. А 0—5 см	Ст. Таловая, Воронежской обл. (Камен. степь) Заповедник	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$
5	Суглинистый чернозем Гор. А 0—5 см	Ст. Таловая, в 1 км к северу	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$8.9 \cdot 10^{-3}$
9	Приазовский чернозем Гор. А 0—5 см Гор. В 40—45 см Гор. С 90—95 см	Ст. Сальская, Сев. Кавказ, в 1.5 км к западу от Воловьей точки	$8.2 \cdot 10^{-3}$ $7.5 \cdot 10^{-3}$ $5.9 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$ $7.1 \cdot 10^{-3}$ $5.7 \cdot 10^{-3}$
12	Солончак Гор. А	Ст. Сальская, пойма р. Маныча	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$
15	Светлокаштановые почвы	Ст. Семичная, Сев Кавказ, Дубовский завод		
	Гор. А 0—5 см	Там же	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$
	Гор. В 30—35 см	» »	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$
	Гор. С 60—65 см	» »	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$
	Гор. D 110—115 см	» »	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$
18	Солончак Гор. А	» »	—	$1.9 \cdot 10^{-3}$
19	Серозем пустынный Гор. А 0—5 см	Терско-Кумская пустыня, в 8 км от совхоза Бакрес	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$
20	Солонцеватый серозем Гор. А	Прикумская полупустыня, в 10 км к востоку от г. Буденновска	—	$2.7 \cdot 10^{-3}$
23	Темная лесная почва Гор. А 0—5 см	Майкопская область	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
32	Краснозем Гор. А 0—5 см	Батумский ботанический сад	Ничтожные следы	Ничтожные следы
34	Густой рододендровый лес Гор А 0—5 см	Там же	$6.3 \cdot 10^{-4}$	—
37	Ленинградская подзолистая почва на ленточной глине	Ленинградская обл. Лесотехническая академия	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$
38	Ленинградская подзолистая почва на валунном суглинке	Там же	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Данные по калию взяты из работы А. П. Виноградова.

Итак, отношение Rb/K для почв в среднем равно 0.0028. Таким образом, из полученных данных вытекает:

1. Порядок содержания рубидия в почвах, полученный в данной работе, совпадает с порядком содержания Rb, который получил Robinson для исследованных почв.

2. Отношение Rb/K для почв выше (0.0028), чем отношение Rb/K для морей (0.0005).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

IV. СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ В РАСТЕНИЯХ И ЖИВОТНЫХ ОРГАНИЗМАХ

Первые данные о содержании рубидия в растениях были получены Grandeau в 1862 г. L. Grandeau обнаружил рубидий в свекловице (в корнях). Он нашел, что солевой остаток, полученный при переработке свекловицы из областей Северной Франции, содержит на 1 кг — 1.87 г RbCl. Выделив чистые соли рубидия из щелоков от отработки свекловицы и остаточных рассолов после извлечения из них хлористого калия, Grandeau заключил, что количество рубидия, извлекаемое свекловицей, значительно и должно заслуживать внимания.

После Grandeau еще ряд исследователей произвел определения рубидия в свекловице.

В 1862 г. Lefebvre сделал попытку определения количества хлористого рубидия, извлекаемого с одного гектара поля, на котором произрастала свекловица, и нашел, что один гектар дает 226 г хлористого рубидия. Количество рубидия колеблется в зависимости от природы почвы и от количества поташа в ней.

E. Pfeiffer (1872) нашел рубидий в золе свекловицы на севере Франции; он рассчитал, что в среднем 1 кг золы свеклы содержит 1.75 г RbCl.

На основании определений Rb, K и Na в золе свекловицы он нашел, что свекла извлекает из почвы количества RbCl, NaCl, KCl в отношении 1 : 126 : 331.

M. Dieulafait (1884) предпринял исследование, чтобы выяснить, не попадает ли рубидий в свекловицу из удобрений, вносимых в почву. Он исследовал сначала четырнадцать образцов свекловицы, произрастающих в Нормандии на почвах, которые не получали никаких удобрений, но не обнаружил рубидия ни в одном из этих образцов. Dieulafait исследовал далее на содержание рубидия чилийскую селитру, которая служила удобрением, и нашел, что основные воды, полученные при очистке чилийской селитры, относительно богаты рубидием. Отсюда он заключил, что рубидий в почвы полей, на которых произрастает свекловица, вносится, по крайней мере отчасти, с удобрением. Надо отметить, что M. M. Kirchhoff и K. Bunsen не нашли следов Rb и Cs в чилийской селитре; также Grandeau не нашел Rb в основных водах, полученных при обработке той же самой селитры.

Академик В. И. Вернадский (1914) считает, что попытка объяснить происхождение рубидия в свекловице присутствием рубидия в чилийской селитре противоречит нахождению его в водорослях, табаке и других растениях (см. ниже).

Lippmann (1888) нашел Rb и Cs в золе свекловицы, причем содержание рубидия доходит до 0.2%, тогда как содержание Cs очень незначительно.

Кроме свекловицы, были исследованы на содержание рубидия и другие растения, преимущественно те, которые содержат много калия.

Grandeau (1862) обнаружил рубидий в листьях табака из Кентукки и Гаваны и высказал предположение, что рубидий входит в них в форме соединений с лимонной или яблочной кислотой.

Далее Grandeau нашел рубидий в зернах кофе и в листьях чая. Он нашел, кроме того, рубидий в очень малых количествах в остаточных рассолах, получаемых при обработке сырого винного камня. Grandeau отметил, что рубидий очень распространен в живой природе, преимущественно в растениях, богатых калием. В некоторых растениях, богатых калием (тростниковый сахар, брюква, какао, некоторые виды *Fucus*'а), однако, он не нашел рубидия.

O. L. Erdmann (1862) нашел рубидий в золе табака из Кентукки и Гаваны.

C. Than (1862—1863) нашел рубидий в золе древесины дуба.

Th. Engelbach (1855) указывает, что из золы древесины бука, произрастающего на базальтовой почве, он выделил хлористый рубидий.

H. Laspeyeres (1866) нашел Rb в золе винограда, сорта рислинг, который рос на габбро в Норхейме; в нем RbCl оказалось 0.03%.

Sonstadt (1870) нашел Rb в морской водоросли.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Pfeiffer (1872) нашел рубидий в листьях табака.

W. O. Robinson, L. A. Steinkoenig, C. F. Miller (1917) нашли рубидий в ряде растений и почв, на которых эти растения произрастали. Авторы выделяли рубидий хлороплотинатным методом; полученные растворы затем исследовались спектроскопически. Авторы нашли, что колебания в составе одного и того же растения зависят от стадии роста, но еще больше от состава почвы, на которой растения растут. Они дают для растений содержание рубидия, равное от следов до 0.02% на сухой вес.

O. Linstow (1924) дал сводку работ по вопросу о содержании различных элементов, в том числе рубидия. Он указывает, что рубидий содержат свекла, табак, чай, кофе, тростниковый сахар и померанец.

Freundler и Y. Laurent (1925) нашли рубидий в *Laminaria flexicaulis*, причем предполагают, что рубидий встречается в ней в виде соединений RbJ с протоплазмой.

C. Freundler и J. Ménager (1926) сделали попытку определить количественно рубидий в золе *Laminaria flexicaulis*. Зола этих водорослей содержала щелочной металл, спектр которого соответствовал спектру рубидия. По растворимости хлороплатината найденный металл был также сходен с рубидием. Авторы нашли, что 500 г влажных водорослей давали около 0.3 г Rb_2PtCl_6 (эти данные явно высоки). Проверив позже это определение другими методами — методом фракционирования хлороплатинатов, методом дробной кристаллизации, а также путем выделения рубидия в виде соли силиковольфрамовой кислоты ($Rb_8\ SiW_{12}\ O_{12}$), — авторы не подтвердили полученных результатов. Содержание рубидия в *Laminaria flexicaulis* оказалось настолько мало, что его нельзя было этими методами определить количественно.

S. F. Durand (1926) сообщает о нахождении рубидия в золе свекловицы, табака, чая и кофе.

Ramage (1929) методом спектроскопического анализа установил, что рубидий очень распространен в почвах и растениях, выросших на них. Точка роста злаков сравнительно богаче рубидием, чем калием по сравнению с другими частями растений. Ramage предполагает, что рубидий поглощается растениями в бо́льших количествах, чем калий.

Е. С. Буркер, В. П. Мильчевская и А. С. Бендерская (1938) определили содержание рубидия в солончаковых растениях *Suaeda maritima* и *Salicornia herbacea*, а также в семенах мичиганской фасоли и ячменя. Для количественного определения рубидия они использовали реакцию осаждения четыреххлористым оловом в виде $Rb_2\ Sn\ Cl_6$ и получили следующие результаты.

Содержание K, Na и Rb в живом веществе (в %)

Название организмов	K	Na	Rb
Suaeda maritima	0.3507	1.7106	Следы
Salicornia herbacea	0.3337	1.6903	0.000125
Фасоль мичиганская (семена)	0.7986	0.0313	0.000011
Ячмень № 32 (семена)	0.3712	0.0323	0.000026

А. П. Виноградов (1935) дал сводку о содержании ряда химических элементов в морских водорослях; он указывает на присутствие рубидия в морских водорослях и растениях приморских песков.

В 1936 г. Ramage анализировал различные части семян. Он нашел большие количества рубидия в семенах каучукового дерева. При этом наблюдается следующее распределение содержания рубидия: внешняя часть скорлупы не содержит его, внутренняя часть скорлупы (оболочка) содержит 0.009% Rb, оболочка эндосперма 0.05% Rb, эндосперма 0.030% Rb. A. L. Sundara Rao (1940) отмечает, что хлебные злаки содержат значительные количества рубидия.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Рассматривая литературные данные о содержании рубидия в растениях, мы видим, что рубидий обнаружен в ряде растений, но определения во многих случаях носят лишь качественный характер; количественные же определения в большинстве случаев единичны, не все достоверны и не дают четкого ответа о содержании рубидия в растениях. Нами систематически проведено 85 определений рубидия в растениях, причем взяты растения суши, пресных вод и морские водоросли. Растения взяты во время экспедиционных сборов Биогеохимической лаборатории Академии Наук. Для анализа брались целые растения.

Определения рубидия в растениях произведены спектроскопическим методом, при помощи дуги постоянного тока. Метод описан в первой главе.

Рассмотрим подробнее полученные результаты.

1. Содержание рубидия в растениях

Морские водоросли

Водоросли играют очень большую роль в геохимических процессах океана. А. П. Виноградов указывает, что на каждый квадратный метр поверхности дна моря, занятый водорослями, приходится в среднем 1—5 кг водорослей. Общая площадь, занятая ими, не менее $n \cdot 10^{11}$ кв. м.

Водоросли располагаются в море вблизи берега по вертикальной линии в определенном порядке, образуя своеобразные и типичные биоценозы. Об этом Виноградов пишет:

«Над уровнем моря, например, на берегах Баренцова моря, встречаются *Halosaccion ramentosum*, далее в литоральной зоне преобладают многочисленные виды *Fucaceae* (*F. vesiculosus* и др.), затем *Rhodymenia palmata*; в сублиторальной зоне с глубины от 0 до 10—15 м в пределах высоких и средних широт находятся поля наиболее мощных современных водорослей *Laminariaceae* — *Laminariae*, *Alariae*, а на Тихоокеанском побережье Америки и Камчатки — огромные *Nereocystis*, *Macrocystis*, *Pelagophycus*. В этой же зоне и глубже встречаемся с полями красных водорослей, например *Phyllophorae*, *Ptilota* и др. В более низких широтах в теплом и тропических морях видовой состав водорослей меняется».

Мы определили содержание рубидия в ряде водорослей *Phaeophyceae*, *Rhodophyceae* и *Chlorophyceae* (табл. 11).

Данные по K взяты из определений Н. И. Владавца для тех же водорослей.

Из табл. 11 следует прежде всего, что содержание рубидия в водорослях составляет от $1.5 \cdot 10^{-4}$ до $5.1 \cdot 10^{-4}$% на живой вес. Для одного и того же порядка водорослей содержание рубидия является величиной, довольно постоянной для данного моря. Для порядка Laminariales оно равно в среднем $4.3 \cdot 10^{-4}$% с колебаниями от $3.2 \cdot 10^{-4}$% до $5.6 \cdot 10^{-4}$%; а для порядка Fucales $1.4 \cdot 10^{-4}$% с колебаниями от $1.2 \cdot 10^{-4}$ до $1.9 \cdot 10^{-4}$%.

Содержание рубидия в море, как указывалось раньше, составляет $2 \cdot 10^{-5}$% Rb; следовательно, водоросли концентрируют рубидий в среднем в десятки раз по сравнению с морской водой. Так же ведет себя в водорослях и калий. Отношение содержания рубидия к содержанию калия (Rb/K) в порядке *Laminariales* близко к отношению Rb/K для морской воды (0.000 47). Для порядка *Fucales* оно несколько меньше (0.00024).

Морские растения, взятые в Каспийском море, также концентрируют Rb. Содержание Rb в них в среднем равно $1.4 \cdot 10^{-4}$%.

Пресноводные растения

Мы определили содержание рубидия в ряде пресноводных растений. Исследовались растения семейств *Hydrocharitaceae*, *Ceratophyleaceae*, *Ranunculaceae*, *Nymphaceae* и др., взятые в бассейнах Московской, Киевской и Читинской областей. Приводим результаты для растений пресных вод в табл. 12.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 11

Содержание Rb в морских растениях (в %)

Название порядка, рода, вида	Место и время сбора	Содержание Rb		Отношение Rb/K
		на золу	на живой вес	
Водоросли				
Phaeophyceae				
Laminariales				
Macrocystis pirifera	Тихий океан	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	—
Laminaria digitata	Д. Зеленцы, 1938 г.	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	0.00057
Laminaria saccharina	Там же	$0.91 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.00037
Laminaria saccharina (linearis)	»	$0.97 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	—
Alaria esculenta	Д. Зеленцы, 1938 г. .	$0.97 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	—
Phyllaria dermatodea	» »	$0.82 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	—
Fucales				
Fucus serratus	Екатерининская гавань, 1933 г.	$0.29 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	—
» »	Д. Зеленцы, 1938 г. .	$0.27 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.00021
Fucus inflatus	Екатерининская гавань, 1933 г.	$0.32 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	—
Ascophyllum nodosum	То же	$0.20 \cdot 10^{-2}$	—	—
» »	Д. Зеленцы, 1938 г. .	$0.19 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.00027
Rhodophyceae				
Rhodymeniales				
Rhodymenia palmata	Баренцово море	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	—
Bangiales				
Porphyra laciniata f. *umbilicalis*	Д. Зеленцы, 1938 г. .	$0.52 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	—
Chlorophyceae				
Ulotrichales				
Ulva lactuca	Тихий океан	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	—
Charales				
Chara hispida	Каспийское море . . .	—	—	—
Высшие растения				
Сем. Potamogetonaceae				
Zostera nana	Каспийское море, 1935 г.	$0.32 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	—
Ruppia spirales	Каспийское море, экспед. ВНИРО . . .	$0.38 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	—

Из табл. 12 видно, что содержание рубидия для пресноводных растений равно в среднем $2.9 \cdot 10^{-4}$% Rb, т. е. оно того же порядка, что и в морских водорослях, с несколько меньшим коэффициентом.

Для четырех образцов найдены следующие отношения Rb/K:

Helodea canadensis Rich.	0.000 7
Stratiotes aloides L.	0.000 98
Ceratophyllum demersum L.	0.000 5
Nuphar luteum Sm (стебли)	0.001
Среднее	0.000 78

Таким образом видим, что отношение Rb/K для водных растений несколько повышено по сравнению с морскими растениями.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 12

Содержание Rb в пресноводных растениях (в %)

Название семейства, рода и вида	Место и время сбора	Rb		Отношение Rb/K
		на золу	на сыр. вес	
Hydrocharitaceae				
Helodea canadensis Rich.	Староселье, Заповедник АН УССР, 1936 г.	$0.82 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	0.0007
Stratiotes aloides L.	Там же	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.00089
Ceratophyllaceae				
Ceratophyllum demersum L.	» »	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.00050
Ranunculaceae				
Ranunculus divaricatus Koch. (syn. *Ranunculus circinnatus* Sibth.)	Звенигород, лето 1936 г.	$0.96 \cdot 10^{-2}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	—
Potamogetonaceae				
Potamogeton lucens L.	Староселье Заповедник АН, 1936 г.	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	—
Nymphaeaceae				
Nymphaea alba L. (стебли)	Там же	$3.3 \cdot 10^{-2}$	—	—
Nymphaea alba L. (корни)	» »	$7 \cdot 10^{-3}$	—	—
Nuphar luteum Sm. (стебли)	» »	$2 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.001
Nuphar luteum Sm. (корни)	» »	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	—
Alismataceae				
Sagittaria sagittifolia L.	Звенигород 1936 г. . .	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—
Lemnaceae				
Lemna minor L.	Там же	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	—
Lemna trisulca L.	Там же	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	—

Растения суши

В работе «Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д. И. Менделеева» А. П. Виноградов пишет:

«На суше определяющим моментом для химического состава является лес. Второе место занимает травянистая растительность и живое вещество, почвы и, наконец, животные. Лес занимает площадь, равную 22% всей суши (без полярных районов), то есть около 25 млн. кв. км (25.20^{13} кв. м), причем площадь, занятая хвойным и лиственным (и смешанным) лесом, раза в четыре больше площади, занятой собственно тропическим лесом. Если для лесов хвойных и лиственных (умеренной полосы) мы довольно точно можем найти массу стволов деревьев, то для тропических лесов это значительно труднее. Количество вещества на кв. м у них в несколько раз больше. Расчет из разных данных и сопоставлений дает для всех лесов суши число $n \cdot 10^{17}$ г живого вещества. С другой стороны, количество наземной травянистой растительности примерно исчисляется раз в пять—десять меньше массы леса, то есть того же порядка, что и масса леса. Из этих данных можно найти обычный средний элементарный состав для большинства микроэлементов, благодаря многочисленным определениям их как в лесных породах, так и в травянистой растительности. Массу лесных пород составляют их стволы (с корнями и корой). Листья и хвоя, имеющие иной, чем древесина, химический элементарный состав с большим количеством золы, составляют небольшой процент всей массы дерева (5—10%). Химический элементарный состав травянистой растительности опре-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 13

Содержание Rb в растениях суши (в %)

Название семейства, рода и вида	Место и время сбора	Содержание Rb		Отношение Rb/K
		на золу	на живой вес	
Compositae				
Centaurea jacea L.	Ст. Болшево, 1935 г.	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	0.0015
Cirsium arvense Scop.	Звенигород	$0.96 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	—
Artemisia maritima L.	Бакресс, 1936 г.	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—
Inula britannica L.	Староселье, 1936 г.	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	—
Gramineae				
Zea mays L.	Там же	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.0014
Stipa capillata L.	Ст. Таловая, 1936 г.	$0.5 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	—
Leguminosae				
Trifolium pratense L.	Кожла-Сала	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	—
Lathyrus pratensis L.	Звенигород, 1936 г.	$4 \cdot 10^{-2}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	—
Polygonaceae				
Polygonum lapathifolium L.	Болшево, 1935 г.	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	—
Polygonum persicaria L.	Староселье, 1936 г.	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.0034
Polygonum aviculare L.	Болшево, 1935 г.	$4.9 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	—
Ranunculaceae				
Thalictrum angustifolium Jacq.	Звенигород, 1936 г.	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	—
Thalictrum simplex L.	Там же	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	—
Thalictrum minus L.	» »	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	—
Pulsatilla patens Mill.	Правый берег р. Золы	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	—
Chenopodiaceae				
Beta vulgaris L.	—	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$	—
Suaeda maritima Dum.	Сев. Кавказ, вблизи г. Сальск	ничт. следы	ничт. следы	—
Salicornia herbacea L.	Там же	ничт. следы	ничт. следы	—
Salsola soda L.	» »	$0.13 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	—
Salsola kali L.	» »	$0.56 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.00018
Scrophulariaceae				
Euphrasia odontites L.	Староселье, 1936 г.	$8.9 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	—
Cannabineae				
Cannabis sativa L.	Кожла-Сала	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Crassulaceae				
Sedum purpureum Link.	Звенигород, 1936 г.	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Solanaceae				
Solanum nigrum L.	Староселье, 1936 г.	$7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—
Polypodiaceae				
Athyrium filix femina	Звенигород	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$	—
Aspidium (Dryopteris) filix mas Sw.	Горьковская область	$2 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	—
Polystrichum Braunii	Около Местии	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	—
Lycopodiaceae				
Lycopodium clavatum L.	Кожла-Сала, 1936 г.	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Papaveraceae				
Chelidonium majus L.	Звенигород, 1936 г.	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	—
Geraniaceae				
Geranium transbaicalicus	Правый берег реки Золы	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 11

Содержание Rb в растениях, растущих на болотах и берегах рек (в %)

Название семейства, рода и вида	Место сбора	Rb	
		на золу	на живой вес
Alismataceae			
Alisma plantago L.	Староселье, 1936 г. . . .	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$
Umbelliferae			
Sium cicutifolium Gm.	Старица р. Золы	$8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Sium latifolium L.	Староселье, 1936 г. . . .	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Oenanthe phellandrium Lam.	Там же	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Iridaceae			
Iris uniflorum Pall.	Газимуровский зав., 1936 г. Вост. Сибирь	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Cyperaceae			
Scirpus lacustris L.	Староселье, 1936 г. . . .	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Scirpus silvaticus L.	Звенигород	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Typhaceae			
Typha latifolia L.	Там же, 1936 г.	$0.79 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Equisetaceae			
Equisetum limosum L.	Болшево, 1935 г.	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Halorrhagidaceae			
Myriophyllum spicatum L.	Кулундаки, Вост. Сибирь	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Gramineae			
Glyceria aquatica Whlb.	Староселье, 1936 г. . . .	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$

делается прежде всего *Gramineae*. Злаки, характеризующиеся, в частности, высоким содержанием Si (в соломе, листьях до 70% SiO_2 на золу или 1—2% на жив. вещ.), в настоящее время широко распространены в природе, образуя во многих местах основы огромных и характерных растительных формаций...

Другим слагающим элементом наземной травянистой растительности являются луга с более пестрым травянистым покровом, с преобладанием видов *Leguminosae*, *Compositae* и некоторых других семейств в средних широтах с еще более сложным составом в тропиках, отличающихся от злаков высоким содержанием Ca (при малом содержании Si) и некоторыми другими изменениями в их химическом составе».

В связи с этими соображениями, чтобы получить более полную картину распространения Rb в наземной растительности, в данной работе взяты были для травянистой растительности растения семейств *Gramineae*, *Compositae*, *Leguminosae*, *Polygonaceae*, *Ranunculaceae*, *Chenopodiaceae* и другие. Из древесных пород были выбраны семейства *Betulacea*, *Pinaceae*.

Полученные нами данные приводятся в табл. 13, 14, 15. Из них следует, что содержание рубидия в наземных растениях травянистого покрова равно в среднем $6.4 \cdot 10^{-4}$%. Часть растений имеет несколько повышенное содержание рубидия. Сюда относятся *Euphrasia odontites* L. (сем. *Scrophulariaceae*), *Solanum nigrum* L. (сем. *Solonaceae*), *Thalictrum simplex* L. (сем. *Ranunculaceae*), *Geranium transbaicalicus* (сем. *Geraniaceae*), *Inula britannica* L. (сем. *Compositae*), *Polygonum persicaria* L., *Polygonum lapatifolium* L., *Polygonum aviculare* L. (сем. *Polygonaceae*).

В пределах одного и того же семейства наблюдаются колебания, но, за редкими исключениями, они происходят в пределах одной декады. Обращает

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 15

Содержание Rb в растениях суши (в %)

(Древесная растительность)

Название семейства, рода и вида	Место и время сбора	Rb	
		на золу	на живой вес
Betulaceae			
Betula verrucosa Ehrh. (листья)	Кожла-Сала, 1936 г.	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
Betula verrucosa Ehrh. (корни)	Там же	$0.98 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Betula verrucosa Ehrh. (ствол)	» »	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Betula nana L.	Д. Зеленцы	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$
Pinaceae			
Picea (ствол)	Петергоф, 1927 г.	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Picea (иглы)	Там же	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$
Picea (корни)	» »	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
Picea (ветви)	» »	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
Araucaria brasiliana Lamb.	Батум, Ботанич. сад, 1936 г.	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
Salicaceae			
Salix glauca L. (листья)	Д. Зеленцы	$4.5 \cdot 10^{-2}$	—
Salix glauca L. (стебли)	Там же	$4.5 \cdot 10^{-2}$	—
Leguminosae			
Acacia dealbata Lk.	Батум, Ботанический сад, 1936 г.	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
Genista tinctoria L.	Староселье, 1936 г.	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$
Theaceae			
Camellia japonica L.	Батум, Ботанический сад	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$
Buxaceae			
Buxus sempervierens L.	Там же	$4 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$

на себя внимание очень малое содержание рубидия в растениях семейства *Chenopodiaceae*, например, в *Salsola soda* L., *Salsola Kali* L., *Salicornia herbacea* L., *Suaeda maritima* Dum. Эти солончаковые растения содержат значительные количества натрия.

Отношение Rb/K для наземных растений повышено по сравнению с тем, что мы имеем для морских водорослей и пресноводных растений. Оно равно в среднем 0.002. Для солончаковых растений оно равно — 0.00018, то есть значительно понижено, даже меньше, чем для морской воды.

В древесных породах содержание рубидия меньше, чем для травянистой растительности. В среднем оно равно $2.9 \cdot 10^{-4}$%. Рубидий концентрируется несколько в листьях. Содержание рубидия в листьях и иглах $4.4 \cdot 10^{-4}$%, в стволах, корнях и ветвях в среднем равно $1.4 \cdot 10^{-4}$%.

Из полученных данных видно, что рубидий широко распространен в растениях. Он найден во всех исследованных растениях. Можно предположить, что рубидий играет в них некоторую физиологическую роль.

2. Содержание рубидия в животных организмах

В настоящем исследовании было выяснено содержание рубидия в животных организмах. Мы остановились на насекомых потому, что для них легко получить среднюю пробу. В литературе о содержании рубидия в них данных до сих пор не было.

О содержании рубидия вообще в животных организмах имеются работы, но очень немного. В 1930 г. H. M. Fox и H. Ramage нашли рубидий в коль-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

чатых червях и моллюсках. В 1931 г. H. M. Fox и H. Ramage исследовали на содержание рубидия кольчатых червей рода *Polychaeta* и нашли рубидий в двух видах из 19 исследованных. Они нашли содержание Rb в *Notomastus latericius* равным 0.0014% и следы рубидия в одном из пяти образцов *Myxicolla infundibulum*. В моллюсках был найден Rb в различных органах *Arion ater* (в печени), *Archidoris tuberculata* (*mucus gl.*). *Acolidia papillosa* и *Sepia officinalis* и *Loligo forbesii*. Содержание рубидия колеблется в них от следов до 0.002%. Авторы указывают, что количество Rb в тканях животных меняется с местностью. Так, Rb отсутствует в *Helix pomata* и *Lumbricus*, взятых из Кембриджа и Лондона, и присутствует в этих животных в Линкольне и Мальборуке.

А. П. Виноградов (1937) дал сводку химических элементов в морских организмах. Он указывает на присутствие рубидия в *Vermes* и *Molluska*. Для *Crustacea* непосредственных определений содержания рубидия неизвестно.

N. C. Wright, J. Papisch (1929), а также H. Blumberg, Q. S. Rasck (1933) обнаружили рубидий в коровьем молоке.

Есть ряд работ, указывающих на присутствие рубидия также и в человеческом организме. C. Schiapparelli, G. Peroni (1880) нашли рубидий в моче человека. Ramage (1929) нашел рубидий в спектре крови человека и некоторых частей человеческого тела. Он обнаружил рубидий также в женском и коровьем молоке.

В 1931 г. H. M. Fox и H. Ramage нашли рубидий во всех органах человеческого тела. Самое большое содержание рубидия 0.006% было обнаружено в testis одного человека. Они высказывают предположение, что рубидий является постоянной составной частью протоплазмы.

J. H. Scheldon и H. Ramage нашли рубидий в крови (в 16 образцах из 28) и установили, что рубидий находится в клетках, а не в сыворотке. Они обнаружили также, что он присутствует всегда в различных органах и тканях животных.

Своей наибольшей концентрации рубидий достигает в мускулах сердца; там также концентрируется и калий. Авторы не нашли рубидия только в кости подростка и в десятинедельном зародыше.

3. Определение рубидия в насекомых

Для определения содержания рубидия в насекомых были взяты насекомые, собранные экспедициями Биогеохимической лаборатории Академии Наук, отрядов *Coleoptera*, *Orthoptera*, *Hymenoptera* и *Odonata*. Собирались насекомые в стадии imago (взрослой). В нескольких случаях исследовались личинки. Большинство из указанных насекомых питается растительной пищей. Определение содержания рубидия в насекомых было произведено методом спектроскопического анализа, описанного в главе I.

Пользуясь этим методом, были получены результаты, приведенные в табл. 16.

Из рассмотрения полученных результатов следует, что содержание рубидия в насекомых составляет $n \cdot 10^{-2}$% на золу, $n \cdot 10^{-4}$% на живой вес. В ряде образцов встречается более высокое содержание рубидия, порядка $n \cdot 10^{-3}$% (табл. 16).

В отряде *Coleoptera* реже встречаются насекомые с повышенным содержанием Rb, чем в отрядах *Orthoptera*, *Hymenoptera* и *Odonata*.

Отношение Rb/K для исследованных насекомых в среднем равно 0.002. (Данные о содержании калия в насекомых взяты по работам А. П. Виноградова и Х. Г. Виноградовой-Томашевской и М. П. Белой.)

4. Обсуждение результатов

Из приведенных данных следует, что рубидий встречается во всех исследованных растениях. Порядок содержания его одинаков для морских водорослей, растений пресных вод и растений суши и составляет $n \cdot 10^{-4}$% Rb, хотя валовый состав среды, окружающей эти растения, различен.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 16

Содержание Rb в насекомых (в %)

Отряд, семейство, род и вид	Место сбора	Rb		Отношение Rb/K
		на золу	на живой вес	
Отряд Coleoptera				
Сем. Hydrophilidae				
Hydrous piceus L.	Киев, 1932 г.	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	—
Hydrous ceterrimus Esch.	Староселье, 1936 г.	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	—
Chalcophora mariana	Киев, 1928 г.	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	—
Сем. Coccinellidae				
Coccinela septempunctata L.	Староселье, 1936 г.	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	—
Сем. Scarabaeidae				
Anoxia pilosa Fabr.	Киев, 1928 г.	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.0011
Geotrupes stercorarius L.	Звенигород, 1936 г.	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	—
Сем. Dytiscidae				
Dytiscus marginales ♀♀	Там же	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	—
Сем. Chrysomelidae				
Chrysochus pretiosus F.	—	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	—
Сем. Scarabaeidae				
Polyphylla fullo L.	Глебовка, 1929 г.	$2 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.0009
Cetonia aurata L.	Северный Кавказ, 1936 г.	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	—
Отряд Orthoptera				
Сем. Acrididae				
Calliptamus italicus L.	Киев, 1929 г.	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	—
Bryodema tuberculata ♀♀ F.	Киев, 1930 г.	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	—
Bryodema tuberculata ♂♂ F.	Там же	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—
Chorthippus albomarginatus ♂♂ D. G.	Киев, 1928 г.	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.0024
Chorthippus albomarginatus ♀♀ D. G.	Киев, 1929 г.	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.0023
Chorthippus albomarginatus D. G. (личинка, 1-я стадия)	Казаровичи, 1929 г.	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—
Chorthippus albomarginatus D. G. (личинка, 4-я стадия)	Там же	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	—
Docioslaurus crucigerus brevicollis Ev.	Киев, 1930 г.	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	0.0026
Отряд Hymenoptera				
Сем. Apidae				
Bombus lapidarius	Звенигород, 1936 г.	$4.7 \cdot 10^{-2}$	—	—
Apis mellifera L.	Там же	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	—
Сем. Formicidae				
Formica rufa L.	Окрестности Киева, 1931 г.	$9.3 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	0.0015
Отряд Odonata				
Сем. Libellulidae				
Leptetrum quadrimaculatum L.	Киев, 1928 г.	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.0029

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

a) Морские водоросли в десятки раз концентрируют рубидий по сравнению с его содержанием в морской воде, особенно водоросли, богатые калием. Здесь на первом месте стоит гигантская водоросль *Macrocystis pirifera* (*Laminariales*). Большие количества рубидия содержат и другие водоросли пор. *Laminariales*; все они содержат много калия. Водоросли пор. *Fucales* содержат несколько меньше рубидия; содержание калия в них также меньше, чем в водорослях пор. *Laminariales*.

Для водорослей пор. *Laminariales* отношение Rb/K равно отношению Rb/K в морской воде, для водорослей пор. *Fucales* оно несколько меньше. Много рубидия содержит водоросль *Rhodymenia palmata* пор. *Rhodymeniales*, которая также содержит много калия.

b) В растениях пресных вод содержание рубидия составляет в среднем $2.9 \cdot 10^{-4}\%$ на живой вес. Если принять во внимание, что содержание рубидия в речной воде равно $n \cdot 10^{-7}\%$, то видно, что здесь происходит значительно бо́льшая концентрация рубидия растениями, чем в морях. Отношение содержаний Rb/K несколько выше, чем в морских водорослях и морской воде; оно равно 0.00078.

c) Растения суши содержат в среднем $6.4 \cdot 10^{-4}\%$ Rb. Среди них встречаются концентраторы, в которых содержание рубидия достигает до $n \cdot 10^{-3}\%$. Проф. А. П. Виноградов указывает, что среди растений встречаются концентраторы двух типов:

Одни растения содержат повышенное количество какого-либо элемента благодаря тому, что этот элемент содержится в повышенном количестве в окружающей среде; в этой местности все или целый ряд растений отличаются повышенным содержанием данного элемента.

Другие растения концентрируют данный элемент независимо от среды — это растения, которые отличаются особенностью по преимуществу концентрировать определенный элемент, независимо от того, каково содержание его в окружающей среде.

В данной работе почти все образцы, взятые в районе Староселья, содержат рубидий в повышенном количестве $n \cdot 10^{-3}\%$, тогда как растения из района Звенигорода в большинстве случаев содержат $n \cdot 10^{-4}\%$ Rb.

Повидимому, породы в районе Староселья содержат рубидия больше, чем в районе Звенигорода.

Растения сем. *Polygonaceae*, повидимому, являются концентраторами второго типа. Мы исследовали три образца из этого семейства: *Polygonym lapatifolium* L., *Polygonym aviculare* L., *Polygonym persicaria* L. Из них первые два взяты в районе Белшева, а третий в районе Староселья. Все они дали повышенное содержание рубидия $n \cdot 10^{-3}\%$. Солончаковые растения *Salsola kali* L. и *Salsola soda* L. семейства *Chenopodiaceae*, взятые в одном районе, содержат различные количества рубидия. *Salsola kali* L. содержит рубидия $2.6 \cdot 10^{-4}\%$, тогда как *Salsola soda* L. — $6.4 \cdot 10^{-5}\%$, т. е. в первом примерно в 4 раза больше Rb, чем во втором. Очевидно, *Salsola kali* L. обладает избирательным поглощением по отношению к рубидию (а также калию) по сравнению с *Salsola soda* L.

Правда, содержание рубидия в *Salsola kali* L. меньше, чем содержание рубидия в других растениях, что, возможно, объясняется меньшим содержанием рубидия в солончаковых почвах.

Следующий момент, который обращает на себя внимание, это изменение отношения Rb/K при переходе от морских водорослей к растениям суши. Отношение Rb/K для морских водорослей составляет в среднем 0.00036, для растений пресных вод 0.00078 и для растений суши 0.002.

Для почв отношение Rb/K также равно 0.0028, для морей же 0.00050; таким образом, намечается, что отношение Rb/K в растениях примерно такое же, как и в окружающей среде.

Содержание рубидия в насекомых того же порядка $9 \cdot 10^{-4}\%$, что и в растениях, с несколько бо́льшим коэффициентом. Это объясняется, вероятно, тем, что большинство из исследованных насекомых питается растениями или соками

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

растений. Отношение Rb/K для насекомых в среднем равно 0.002. Такое же отношение было получено и для наземных растений.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Полученные данные о содержании рубидия в биосфере позволяют наметить средние содержания рубидия в почвах, морской воде, морских организмах, организмах пресных вод и организмах суши (табл. 17).

Для содержания калия в речной воде было взято значение, данное для рек Кларком.

Полученные результаты дают нам картину распределения рубидия в биосфере. Основным источником рубидия в земной коре являются массивные горные породы. Содержание рубидия в главных калиевых соединениях, алюмосиликатах — слюдах, полевых шпатах — составляет $n \cdot 10^{-1}\%$ Rb_2O. В биосфере богатые калием первичные соединения разрушаются; до сих пор не найдено в ней вторичных минералов, которые содержали бы большие количества рубидия.

Таблица 17

Средние содержания Rb в почвах, морской и пресной воде, в организмах морей, пресных вод и суши (в %)

	Содержание Rb	Отношение Rb/K	Число исследованных образцов
Морская вода	$2 \cdot 10^{-5}$	0.00050	6
Организмы мори	$3.4 \cdot 10^{-4}$	0.00037	19
Почвы	$6 \cdot 10^{-3}$	0.0028	18
Организмы суши (травянистая растительность)	$6.4 \cdot 10^{-4}$	0.0020	42
Реки	$1.6 \cdot 10^{-7}$	0.00074	1
Организмы пресных вод	$2.9 \cdot 10^{-4}$	0.00078	15

Для выяснения путей рассеяния и концентрации рубидия в биосфере сопоставим картину распределения в ней рубидия и калия, который по своим свойствам близок к рубидию и для которого пути миграции хорошо изучены.

При этом сравним содержание рубидия и калия в массивных породах, речной и морской воде с содержанием еще одного щелочного элемента — натрия, содержание которого в массивных породах близко к калию. В приведенных ниже расчетах принято, что весь натрий разрушающихся горных пород поступает в морскую воду; на самом деле некоторая часть натрия остается, задерживается в них, но практически для наших расчетов можно пользоваться этим допущением. Если принять это количество натрия за 100 и рассчитать содержание калия и рубидия в относительных числах, получаем следующее:

	Массивные породы	*Речная вода*	*Морская вода*
Na	100	100	100
K	90	33	3
Rb	1.2	0.024	0.0095

Из этого следует, что в то время, когда в процессе выветривания горных пород все сто единиц натрия переходят в раствор, только около 37% калия породы переходит в речную воду, а свыше 60% калия остается неизвлеченным из продуктов выветривания. Из 37% калия, растворившихся в речной воде, только 3.3% попадает далее в море и около 34% извлекается в той или иной форме по пути в море, будучи сорбированы породами. Количество рубидия в массивных породах, если принять количество натрия за 100, составляет 1.2. В течение времени,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

когда сто единиц натрия растворяется в речной воде, рубидия растворится около 2% от количества, находящегося в породе. Далее, в течение времени, когда весь натрий поступит в море, количество рубидия, поступившего в море, будет составлять лишь 0.1% от начального количества, а около 1.9% Rb будет удержано рыхлыми породами. Таким образом, при процессе выветривания незначительная часть рубидия попадает в море, главные же количества его задерживаются осадочными породами — глинами, почвами, морскими илами — происходит их относительное обогащение рубидием по отношению к калию. Таким образом, отношение Rb/K значительно понижается при переходе от продуктов выветривания суши к речной воде; для осадочных пород это отношение близко к 0.01, для почв — 0.0028, для речной воды 0.00074. При переходе от речной воды к морской намечается дальнейшее небольшое понижение отношения Rb/K (для морской воды оно равно 0.0005). Следовательно, в биосфере намечается некоторое разделение рубидия от калия; рубидий больше задерживается алюмосиликатами, чем калий.

2. Организмы извлекают рубидий из окружающей среды; он был найден во всех исследованных организмах. Его содержание в организмах составляет $n \cdot 10^{-4}$% в расчете на живой вес. Все растения суши, пресноводные и морские растения имеют абсолютное содержание рубидия одного и того же порядка ($n \cdot 10^{-4}$%), несмотря на различное содержание рубидия в окружающей среде. Морские водоросли концентрируют рубидий десятки раз, а пресноводные растения примерно в 1000 раз по сравнению с окружающей средой. Происходит относительное изменение концентрации рубидия, вызываемое организмами по отношению к той среде, в которой они живут, то есть происходит изменение кларка, представляющее интерес с геохимической точки зрения.

Сравнивая распределение рубидия и калия в организмах, мы видим, что отношение Rb/K остается равным отношению Rb/K в окружающей среде, то есть рубидий и калий извлекаются растениями в тех же отношениях, которые наблюдались в окружающей среде.

Мы не касались здесь вопросов о выпадении рубидия из растворов морей при садке солей в тех случаях, когда их концентрация переходит известные пределы насыщения растворов, так как эти вопросы не входили в задачу настоящей работы. Этот процесс представляет огромный геохимический интерес в смысле концентрации рубидия в соляных толщах.

Таким образом, можно указать на три основные процесса, имеющие значение в геохимии рубидия: 1) поглощение рубидия в осадочных породах (глинах, почвах, илах), 2) извлечение рубидия организмами и 3) выпадение солей рубидия в соляных осадках при морской садке солей.

В геохимии калия имеют место эти же основные процессы. В общем, можно считать, что пути миграции рубидия сходны с путями миграции калия.

В заключение приношу благодарность академику В. И. Вернадскому, члену-корреспонденту А. П. Виноградову и проф. С. А. Боровик за ценные указания и помощь при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА

Berg G. F. Behrend Chemische Geologie. Stuttgart, 1927, 9.
Berg G. F. Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Leipzig, 1929, 9, 11.
Боровик С. А и Боровик-Романова Т. Ф. ДАН СССР, 1937, 15, № 9.
Bossuet. Bull. Soc. Chim. [4], 1932, 51, 681.
Bossuet. C. R. 1934, 199, 133.
Kirchhoff u. Bunsen. Ann. Phys u. Chem. 1861, 113, 361.
Bossuet. C. R. 1934, 199, 133.
Bossuet. I. C. R. 1936, 203, 64.
Bossuet. 2. C. R. 1936, 202, 1163.
Бурксер Е. С., Ковалева К. Н. Доповіді АН УРСР, 1940, 5, 31—36.
Бурксер Е. С, Комар Н. В., Рублев С. Г. и Устиловская Р. И. Тр. Биогеохим. лабор., 1932, 2, стр. 65.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Буркесер Е. С., Мильчевская В. Л. и Бендерская А. С. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1932, 2, 85.
Clarke F. W. Washington H. S. U. S. Geol. Surv. Profess. Pap. № 127, 1924.
Cohn W. M. J. appl. Physic., 1939, 10, 200—202. March Berkeley.
Dieulafait M. C. R. 1884, 98, 1546, 1547.
Durand. Bull. Soc. Chim. 1926, 39—40, № 4, 501.
Engelbach Th. Lieb. Ann. 1865, 135, 123.
Erdmann O. L. J. pr. Ch. 1862, 86, 254.
Ферсман А. Е. Геохимия, т. I, 1934, 67, 150.
Fox a. Ramage. Nature. 1930, 126, 682; 1936, 137, 67.
Fox H. M. a. Ramage H. Proc. Soc. 1931, 157.
Fresenius L. W. Zeit. analyt. Chem. 1931, 86, 182.
Freundler P. a. Laurent Y. Bull. Soc. Chim. [4], 1925, 37, 1133.
Freundler P. et Menager. C. R. 1926, 182, 1158.
Gazzi V. Ann. Chim. applic. 1934 24. 595.
Goldschmidt V. M., Bauer H. u. Witte H. Nachr. Ges. Wiss. Gotting. 1934, 46, 50.
Goldschmidt V., M. Peters Cl., Berman H. u. Hauptmann H. Nachr. Ges. Wiss. Götting. 1933, 240.
Grandeau. C. R. 1862, 54, 450.
Grandeau C. R. 1862, 54, 1057. Ann. Chim. Phys. [3], 1863, 67, 214.
Grandeau. Ann. Chim. Phys. [3], 1863, 67, 204, 206, 212, 213.
Jansen W. H., Heyes J., Richter C. Zs. phys. Chem , 1935, 174, 291.
Kirchhoff u. Bunsen. Ann. Phys. Chem. 1861, 113, 361.
Курнаков Н. С. и Куанецов С. С. Вестн. АН СССР, 6, 1936, № 4.
Laspeyeres H. Lieb. Ann. 1866, 138, 127.
Lefebvre C. R. 1862, 55, 430.
Линдрон и Толмачев Ю. М. ДАН СССР, 1936, 3, № 7, 321.
Linstow O. Die natürliche Anreicherung von Metallsalzen und anderen organischen Verbindungen in den Pflanzen, Berlin — Dahlem, 1924, 21.
Lippmann E. O. Ber. Dtsch. Chem. Ges. Berlin, 1888, 21, 11, 3493.
Lundegardh H. Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, 1934, II.
Мандельштам С. Л. ДАН СССР, 1938, 18, 559.
Мандельштам С. Л. ДАН СССР, 1939, 22, № 7.
Noddack J. u. Noddack W. Svensk Kemisk Tidskrift, XLVI ang. № 8, 1934, 175.
Noll W. Chemie der Erde. 1931, 6, 552—577.
Pereira Forjaz. C. R. 1928, 186, 1366.
Pereira Forjaz. C. R. 1929, 189, 703.
Pfeiffer E. Archiv der Pharm. [2], 1872, 150, 97 Ramage. Nature 1936, 137, 67.
Richardson D Proc. of the Summer Conference of Spectroscopy, 1938.
Robinson W. O., Steinkoenig L. A., Miller C. F. U. S. Depart. Agricult. Bull., 1917, № 600, 16. J. Ind. Eng. Chem. 1918, 10, 50, Zs. Anal. Chem. 1919, 158, 301. Univ. of California, Physic. Rev. [2], 1939, 56, 855.
Русанов и Васильев. Заводская лаборатория, № 8, 1939, 832.
Замятин. Индерское озеро и его окрестности. Изв. АН СССР, 6, 1936, №1.
Schiapparelli C. Peroni G. Gazz.Chim. Hal. 1880, 10, 391.
Sheldon J. H. a. Ramage H Biochem J. 1931, 25, 1608.
Шмидт К. Bull. Acad. Pétersb. 1871, 16, 177, 186.
Шмидт К. Mém. Acad. Pétersb. [7] 1873, 20, Bull. Acad. Pétersb. 1875, 20, 133.
Шмидт К. Bull. Acad. Pétersb. 1875, 20, 158.
Шмидт К. Bull. Acad. Pétersb. 1878, 24, 231.
Шмидт К Bull. Acad. Pétersb. 1883, 28, 246.
Sonstadt. Chem. News, 1870, 22, 25—44. Bull. Soc. Chim. [2], 1870, 14, 195.
Steward a. Harrison. Annals of Botany. 1939, III, № 10, 427.
Strait Louis A. Bull. Amer. Phys. Soc. 1939, 14, № 4, 13, 15—16. Univ. of California, Physic. Rev. [2], 1939, 56, 855.
Sundara Rao A. L. J. Indian. Chem. Soc. 1940, 17, 351—354.
Than C. Lieb. Ann. Suppl. 1862/1863. 2, 84.
Толмачев Ю. М. 1. ДАН СССР, 1934, 1, 464.
Толмачев Ю. М. 2. Изв. АН СССР, 1934, 905.
Толмачев Ю. М. Доклады Акад. Наук СССР. 1936, 3, 321.
Толмачев Ю. М. и Филиппов А. Н. Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности. АН СССР, 1, 1936, 203.
Urbin P., Wada M. Bull. Soc. Chim. [5], 1936, 3, 163.
Waibel F. Die quantitative Flammen-spektralanalyse. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken. 1935 Bd. XIV? Heft 2. 32.
Вернадский В. И. 1. О воробьевите и химическом составе бериллов. Тр. Геол. музея Акад. Наук, т. II, вып. 5, 1908, 81—102.
Вернадский В. И. 2. Тр. Геол. музея, 1908, 2, вып. 5, 86.
Вернадский В. И. 2. Изв. Акад. Наук, 1909, 12.
Вернадский В. И. 1. Изв. Акад. Наук, 1909, 21.
Вернадский В. И. Изв. Акад. Наук, 1910, 1129.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Вернадский В. И. I. Изв. Акад. Наук, 1911, 187.
Вернадский В. И. 2. Изв. Акад. Наук, 1911, 1007.
Vernadsky, V. I. Sur le microcline a rubidium. Bull. Soc. franc. Min. 36, décembre 1913.
Вернадский В. И Изв. Акад. Наук, 6/8, 1914, 951; вып. I, 1911, 107.
Вернадский В.И. Материалы для спектроскопии земной коры. Изв. Акад. Наук, 1914, 989.
Vernadsky, V. J. Geochemie in ausgewählten Kapiteln. Aus dem russischen übersetzt von E. Kordes. Leipzig, 1930, 29.
Вернадский В. И. Очерки геохимии, 1934, 34.
Vernadsky, W. J. Min. u. Petrogr. Mitt. Bd. XLIV, 2—3, 183.
Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Тр. Биогеохим. лабор., 1935, 3, 124, 129, 190.
Виноградов А. П. Тр. Биогеохим. лабор. 1936, 4, 29, 154, 200.
Виноградов А. П. Геохимия и биогеохимия. Усп. хим., 1938, № 5, 6457,
Виноградова-Томашевская Х. Г. и Белая М. П. Тр. Биогеохим. лабор. 1939, 5, 81.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VIII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VIII

В. М. РАТЫНСКИЙ

ГЕРМАНИЙ В УГЛЯХ

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

I. Введение 183
II. Литературный обзор 183
1. Краткий геохимический очерк германия 183
2. Сводка данных по германию в углях иностранных месторождений 184
3. Сводка данных по германию в углях СССР 188
III. Методы определения германия 194
1. Обзор применявшихся методов определения германия 194
2. Методика химического определения германия 196
3. Методика спектрального определения германия 202
IV. Результаты исследования и их рассмотрение 206
1. Описание исследуемого материала 206
2. Описание Хумаринского месторождения 207
3. Новые аналитические данные по германию в углях 208
4. Обзор гипотез о происхождении германия в углях 214
5. Новые данные о распределении германия в углях 215
V. Выводы 221
Литература 222

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

I. ВВЕДЕНИЕ

Золы многих ископаемых углей, как показали исследования последних лет, а также более ранние единичные указания, содержат редкие элементы в количестве большем, чем другие осадочные породы (Howarth, 1928; Jorissen, 1895—1896; Jensch, 1887; North a. Howarth, 1929). Степень обогащения отдельными редкими элементами разная. Обогащение углей германием достигает 1600 (Goldschmidt, 1933), что придает его изучению особый интерес, как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Содержание и состав золы ископаемых углей вызывают большой интерес, но из работ, посвященных вопросу происхождения золы, можно указать только на работу Лессинга (1926), дающую лишь первую схему путей формирования золы. Подойти к вопросу происхождения золы углей на примере германия, как представителя редких рассеянных элементов, весьма своевременно.

Источником для промышленной добычи германия в настоящее время являются сульфидные руды, концентрация германия в которых очень незначительна. Так, например, среднее содержание германия в цинковых обманках Советского Союза не превышает 0.01% (Абрамов и Русанов, 1938). При переработке сульфидных руд германий концентрируется в разного рода возгонах, главным образом, коттрельной пыли, где содержание его доходит до 0.06% (Сырокомский, 1940). Угли ряда месторождений, а также многие продукты переработки угля, являющиеся в большинстве отходами, могут явиться сырьем, значительно более богатым германием, чем коттрельные пыли.

Приступая к изучению германия в углях, мы поставили своей задачей дать по возможности полный обзор всех работ, проведенных в данном направлении, а также подойти к решению вопроса о характере накопления германия в ископаемых углях, что, кроме научного значения, может представить интерес и для практической добычи германия из углей отечественных месторождений.

II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Краткий геохимический очерк германия

В 1871 г. Д. И. Менделеев указал на возможность существования нового, тогда еще неизвестного, элемента, близкого по своим физико-химическим свойствам к силицию. Этот неизвестный элемент назван был Д. И. Менделеевым эка-силицием. В 1886 г. эка-силиций был открыт Винклером и описан под названием «германий».

Германий является типичным элементом рассеяния. Еще 15—20 лет тому назад он считался одним из редчайших химических элементов, что может быть наглядно представлено сопоставлением геохимических сводок, в которых оценка его за 10—15 лет увеличилась с 10^{-9} до 10^{-4}%. В 1924 г. Кларк и Вашингтон считали содержание германия в земной коре равным $n \cdot 10^{-9}$%, в 1925—30 гг. В. И. Вернадский — $< 10^{-8}$%, в 1937 г. В. М. Гольдшмидт — $7 \cdot 10^{-4}$%.

На основании работ главным образом Я. Пепиша (1927, 1928, 1929) и В. М. Гольдшмидта (1937) геохимия германия вырисовывается в следующих

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

общих чертах. Основная масса германия рассеяна, благодаря близости ионных радиусов четырехвалентного положительного германия 0.44 Å и четырехвалентного положительного кремния 0.39 Å, в виде изоморфной примеси в различных силикатовых породах. Германий обнаружен В. М. Гольдшмидтом почти во всех исследованных породах и минералах. Средняя проба из 11 габбровых пород содержала $<0.0005\%$ двуокиси германия. Средняя проба базальтов и нефелиновых сиенитов тоже $<0.0005\%$. Средняя проба из 14 гранитов — 0.0005% двуокиси германия. Количество германия в основных изверженных породах в среднем ниже, чем в породах гранитовых.

В магматических сульфидных рудах германий всегда присутствует в количествах, близких к содержанию германия в основных силикатовых породах.

Заметное накопление германия по сравнению со средним его содержанием в гранитах наблюдается в породах и минералах оловянно-каменного пневматолиза и особенно в сульфидах гидротермального происхождения. Благодаря близости атомных радиусов германия и цинка, германий в относительно больших количествах, чем в остальные сульфиды, входит в виде изоморфной примеси в сульфиды цинка. Наиболее высокая концентрация германия, до 0.01—0.1% отмечается В. М. Гольдшмидтом для цинковых обманок мезотермального и эпитермального происхождения. При выветривании магматических пород основная масса германия переходит в образующиеся осадки.

Содержание германия в морских и наземных отложениях мало отличается от содержания в гранитах. Согласно В. М. Гольдшмидту (1933), средняя проба из 36 глинистых сланцев содержала 0.001% двуокиси германия. Смесь глин из 18 проб — 0.0005%. Красная глубоководная глина сбора экспедиции Челленджера — 0.0005%. Различные бокситы — 0.0005%. Каолин — 0.001%.

В осадочных железных рудах содержание германия несколько выше, чем в глинистых осадках, — около 0.001%. Наиболее высокая концентрация германия, до 7—8%, наблюдается в аргиродите, канфильдите, германите, ультрабазите, кайкеите. Эти минералы являются, главным образом, сульфидами серебра, меди, свинца и представляют минералогическую редкость.

В 1930 г. В. М. Гольдшмидт обнаружил концентрацию германия в ископаемых углях (1930). Исследование многочисленных образцов углей различных месторождений показало, что содержание германия в ряде углей составляет 0.001%, в отдельных случаях доходя до 0.01%. В золах каменных углей концентрация германия, по сравнению с исходными углями, отчетливо увеличена, достигая десятых процента, как будет показано ниже.

2. Сводка данных по германию в углях иностранных месторождений

В. М. Гольдшмидт (1930—1933) исследовал ряд немецких и английских угольных месторождений (табл. 1).

Наряду с золой каменных углей Гольдшмидт (1933) исследовал также золы бурых углей и торфа. Оказалось, что в золе бурых углей и торфа наблюдается некоторое накопление германия, но значительно меньшее, чем в каменных углях (табл. 2).

Гольдшмидт считает, что содержание германия в угле связано большей частью с самим углем и только в незначительной части с примешанным сланцем, а потому, чем ниже общее количество золы, тем выше содержание германия в золе.

Анализ нескольких проб различной зольности, взятых из одного пласта в Силезии, дал следующие результаты (табл. 3).

Еще в 1895—1896 гг. Жориссан (Jorissen, 1895—1896), исследуя редкие элементы в углях, произвел анализ летучей части золы паровой установки, отапливаемой углем, и установил концентрацию ряда элементов, однако германия среди них не обнаружил.

В. М. Гольдшмидт, одновременно с первыми определениями германия в углях, в 1930 г. провел определения германия в летучей золе, а также в золе сажи дымовых труб из топок центрального отопления Геттингенского минералогического института. Содержание германия составило 0.01—0.1%.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 1

Содержание GeO_2 (в %) в углях
(по Гольдшмидту, 1933[3])

Золы каменных углей	Зола	GeO_2
Каменный уголь. Вальденбург, Нижняя Силезия	2.7	0.001
» » Рубенгрубе, Нейроде, Нижняя Силезия	2.8	0.01
» » Фуксгрубе	3.0	0.1—0.01
» » Бесвейлер, Аахенский окр.	3.1	0.01—0.001
» » Ваттеншейд, Рурская обл.	6.7	0.01
Антрацитовый тощий уголь. Лангенбрам, Рурская обл.	2.3	0.01
Жирный уголь. Тиссен, Хамборн	3.2	0.01
Газовый » Брассерт, Вестфалия	1.4	0.05
Каменный » Хартлей, Пьюкостль	1.2	1.0
» » » »	1.1	1.0—0.1
» » » »	0.9	1.6
Антрацит. Лангенбрам, Рурская обл.	2.3	0.01
Дюрен. Брассерт, Длиннопламенный уголь, Пласт № 7, Вестфалия	1.9	0.01
Кларен. Брассерт, Вестфалия	0.9	0.1
Дюрен. Цольферейн, группа пластовых месторождений	4.0	0.01
Витрен-кларен. Там же	1.7	0.1
Каменный уголь. Рудник Карстен-Центрум, Верхняя Силезия	2.0	0.1—0.01
» » Нейроде	1.6	0.2
» » Проба из того же пласта и шахты	4.3	0.05
» » Другая проба	14.1	0.01
» » » »	27 5	0.001—0.01

Таблица 2

Содержание GeO_2 в золе торфа и бурых углей (в %)
(по Гольдшмидту, 1933)

Золы торфа и бурых углей	Зольность	GeO_2
Торфяной мусор, Бремен, Ольденбург	2.3	0.001—0.005
Торф. Нейштадт, Ганновер	1.6	0.001—0.005
Бурый уголь. Цюрихское озеро, Швейцария	15.0	0.05
» » Валлензен, Ганновер	3.5	0.0005
» » » »	2.3	0.01—0.005
Лауххаммер, Нидерлаузитц	7.9	0.01
Вольф-Гальбе, Халле-Магдебург	7.7	0.0005
Болен, Лейпциг	13 8	0.005—0.01
Рудник Яков, Стассфурт	8.6	0.001
» Эрика, Зенфтенберг	5.4	0.001
» Эмма	8.9	0.005
Хельмштедт	9.9	0.005
Майн Везер, Гассель	3.4	0.03
Рудник Александра	2.8	0.0005
» Тюрмиш, Рейнская обл.	4.8	<0.0005

Присутствие германия открыто было также в каменноугольной смоле и золе каменноугольной смолы.

Вальтер Фукс провел исследование редких элементов в золах бурых углей Германии в связи с производством активированного угля, а также для выяснения возможности использовать золу бурых углей в качестве удобрения (Fuchs,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

1935). Исследование было проведено на 45 химических элементов, из них в золе бурых углей найдено 25, в том числе и германий. Количественной оценки содержания германия автор не дает, указывая следы этого элемента. Несоответствие числовых данных В. Фукса по целому ряду элементов с данными нашими и ряда других авторов заставляет желать проверки данных В. Фукса.

Таблица 3

Содержание GeO_2 (в %) в углях с разной зольностью (по Гольдшмидту, 1933)

Проба золы	GeO_2
с 1.6%	0.2
» 3.6%	0.1
» 8.8%	0.01
» 14.1%	0.01
» 27.5%	0.001—0.01

В 1935 г. Г. Морган и Г. Дэвис провели опыты получения германия из золы нортхумбрианского угля методом отгонки германия в виде тетрахлорида (Morgan, 1935, 1936). Для опытов был выбран нортхумбрианский уголь, как содержащий большое количество (до 1%) германия.

В процессе исследования выяснилось, что содержание германия в различных пробах угля сильно изменяется. Колебания в содержании германия Г. Морган объясняет изменением содержания германиевых минералов.

Г. Морган высказывает предположение, что германий находится в угле частично в виде сульфида, частично в виде окиси, ничем свое предположение не подтверждая.

Продолжая опыты получения германия из золы нортхумбрианского угля, Г. Морган и Г. Дэвис столкнулись с двумя затруднениями. Первое заключалось в том, что германий распространен в угле неравномерно, уголь из разных шахт содержал различное количество германия, и второе—в том, что окись и сульфид германия летучи, а при озолении большого количества угля невозможно соблюдать условия, вполне окислительные для перевода германия в двуокись.

Г. Морган и Г. Дэвис провели опыты над потерями, имеющими место при сжигании угля в восстановительных условиях. При эксперименте медленный ток воздуха пропускался над слоем угля с известным содержанием германия, нагреваемым в кварцевой трубке при 1000°. После 12 часов содержание германия упало на 60% (Morgan a. Davies, 1937).

Для выяснения размеров потери германия при сжигании угля в окислительных условиях был определен германий в ряде углей и их золах. Озоление проводилось при 750—800° и при полном доступе воздуха. Попутно исследовались золы дымоходов. Результаты приводятся в табл. 4.

Таблица 4

Потеря Ge при озолении углей и сажи (в %)

(по Моргану и Дэвису, 1937)

Уголь или летучая зола	Зольность	Ge		Потери Ge при озолении
		в угле или саже	в золе угля или сажи	
Угольные копи Южного Лестера	12.2	0.0065	0.031	42
Угольные копи Стаффордшира	20.2	0.0070	0.023	34
» » »	11.15	0.0051	0.030	31
» »Нортхумберленда	2.4	0.0065	0.10	60
Угольная компания Ньюкэстля	1.8	0.0055	0.15	51
Летучая зола из установки газового завода	38.1	0.540	1.23	13.4
Летучая зола из генератора	32.2	0.171	0.461	13.2
Зола отработанного газа из кипятильника	68.14	0.694	0.972	4.6

На основании этих опытов очевидно, что потери германия имеют место при озолении каждого из анализированных материалов при одинаковых окислитель-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ных условиях. Величина потери может быть сопоставлена с количеством органического материала в озоляемой пробе.

Изучение многочисленных образцов золы дымоходов, полученных Г. Морганом и Г. Дэвисом от различных газовых компаний, применяющих угли Дюрхема, Нортхумберленда, Южного Йоркса, Южного Уэльса и ряда других угольных месторождений Англии, показало значительное обогащение летучей части золы германием (и галлием). При исследовании 72 образцов в 68 из них был обнаружен германий в количестве от следов до 1.40%. Среднее содержание германия в 72 образцах составляет 0.28%.

Г. Морган и Г. Дэвис указывают, что маленькие образцы летучей части золы часто не отображают всего материала, примером чему может служить образец, содержащий 0.4% германия и 1.6% галлия. Большое количество анализов, проведенное на материале, отобранном из трех тонн золы, предоставленной газовой компанией в распоряжение авторов, показало только 0.23% германия и соответственно 0.30% галлия.

Значительный интерес представляет образец, полученный из камер осаждения золы, через которые газ генератора проходил, промываясь струей воды. Наряду со значительным количеством германия (и галлия) образец этот содержит серебро и таллий в количестве большем, чем обычно встречаемое в золе дымоходов.

Исследование летучей золы из дымоходов паровых котлов показало низкое содержание германия (и галлия). Г. Морган и Г. Дэвис объясняют это тем, что тонкие частицы этих металлов проносятся тягой, так что большая часть материала выносится в атмосферу.

Г. Морган и Г. Дэвис подчеркивают, что все золы газовых заводов содержат как германий, так и галлий, независимо от употребляемого угля.

Кроме этих металлов там часто находят небольшие количества серебра, индия, таллия, церия, тантала и лантана, а иногда и ванадия. Не являясь важным источником для получения последних металлов, зола дымоходов является весьма ценным сырьем для добычи германия и галлия. Есть все основания предполагать, что, в случае надобности, несколько изменив заводские условия, можно получить материал, более богатый этими металлами, чем имеющийся.

Большие исследования главным образом летучей части золы австралийских углей провел Т. Кук (1938).

Большинство исследованных зол было из пермокарбоновых углей Австралии, являющихся, согласно П. И. Степанову, углями битуминозными (Степанов и Миронов, 1937).

В золах углей Австралии содержание германия (и галлия) оказалось значительно ниже, чем в золах английских углей, исследованных Г. Морганом и Г. Дэвисом, но присутствие обоих этих элементов установлено почти для всех образцов.

Наиболее богатыми германием оказались золы пермокарбоновых углей Нового Южного Уэльса, полученные от Южно-Австралийской Газовой Компании. В золе из дымоходов отработанного газа в вертикальной реторте оказалось 0. 034% GeO_2 и 0.084% Ga_2O_3. В соответствующей золе из горизонтальной реторты 0.041% GeO_2 и 0.073% Ga_2O_3.

Зола из дымоходов в Ланкашире, при сжигании в паровом котле коксового газа, содержала 0.004% двуокиси германия.

Образцы остаточной жидкости от перегонки аммиака германия не содержали.

Образцы золы с основания фабричных труб, полученные из пермокарбоновых углей Южной Австралии, содержали только 0.007% двуокиси германия (и 0.002% окиси галлия).

Зола каменного угля мезозойского периода из Тасмании содержала 0.005% двуокиси германия (и только следы галлия).

Три образца золы из дымоходов парового котла, отапливаемого бурым углем третичного периода, показали только следы германия (и галлия).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Интересные подсчеты о масштабе рассеивания германия, происходящем при сжигании угля, произведены Г. Морганом и Г. Дэвисом (1937_1, 1937_2). Если только 100 миллионов тонн угля, добываемого ежегодно в Великобритании, являются содержащими германий, и уголь содержит не более, чем 0.002% германия и только половину этого количества галлия, то соответственно 2000 и 1000 тонн этих металлов, которые могли бы быть использованы, в настоящее время или рассеиваются в атмосфере или выбрасываются за непригодностью в виде бесполезной золы.

3. Сводка данных по германию в углях СССР

Первые исследования германия в углях Советского Союза были начаты Минералогической лабораторией ВИМС в 1933 г. Она провела систематическое изучение западной части Донецкого бассейна, где в ряде образцов обнаружила значительную концентрацию германия. Восточные антрацитовые районы исследованы не были.

Данные по углям Донбасса с повышенным содержанием германия сведены в табл. 5 (Зильберминц, Русанов и Кострикин, 1936).

Таблица 5

Угли Донбасса с содержанием Ge 0.1—1% (по Зильберминцу, 1936)

Район	Зола, %	Ge на золу, %	Район	Зола, %	Ge на золу, %
Лисичанский	5.36	Ближе к 1%	Лисичанский	1.44	Ближе к 0.1%
	1.40		Алмазно-Марьевский	3.91	
	4.18			8.12	
	1.94		Сталинский	1.50	
Алмазно-Марьевский	3.88			3.20	
	2.11			1.52	
	2.58		Макеевский	2.29	
	2.27				
Сталинский	4.35				
	2.49				
	2.42				

В 1935 г. исследование германия в углях западной части Донецкого бассейна было продолжено на материале средних пластовых проб, продуктах коксохимической переработки, пробах золы, сажи и шлаков (Зильберминц, 1936).

Средние пластовые пробы отбирались согласно существующим правилам опробования угольных пластов. Определение германия проводилось по два раза для каждой пробы. Результаты исследования приводятся в табл. 6. Так как средние пластовые пробы брались на шахтах, из которых были взяты образцы в 1933 г., и расстояние между точками взятия проб 1933 и 1935 гг. являлось сравнительно небольшим, то в таблице одновременно приводится содержание германия в образцах сбора 1933 г. Черта над цифрой указывает, согласно В. А. Зильберминцу (1936), на большую близость определений к данной цифре.

Проведенные исследования средних пластовых проб представляют значительный интерес, позволяя сделать вывод, что повышенное содержание германия в отдельных пластах может прослеживаться на известное расстояние.

Данные анализов штуфных образцов и средних пластовых проб в большинстве случаев не совпадают; средние пробы, как правило, содержат германия меньше. Такое несовпадение В. А. Зильберминц объясняет неравномерностью распределения германия по отдельным пачкам угля, что никак не может объяснить с нашей точки зрения приуроченность сбора образцов к пачкам, обогащенным германием.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица

Содержание Ge в средних пластовых пробах Донецкого бассейна (в %)

(по Зильберминцу, 1936)

Шахта	Пласт	Образцы сбора 1933 г.		Пластовые пробы сбора 1935 г.		
		зола, %	Ge, %	зола, %	Ge, %	на золу, %
№ 6/14-Щегловка	Пятичетвертной k_8	1.52	1.0—0.1	5.50	0.1—0.01	0.1—0.01
		0.84	0.1—0.01			
» »	Алмаз l_3	2.49	1.0—0.1	2.14	1.0—0.1	1.0—0.1
№ 1/2-бис-Ново-гайкино	Артуровский, k_8	—	—	6.88	<0.01	0.1—0.01
То же	Алмаз l_3	—	—	4.41	0.1—0.01	0.1—0.01
№ 10-бис-Сталино	Александр m_2	2.42	1.0—0.1	3.92	0	<0.01
№ 8 — Сталино	Коксовый l_1	—	—	7.40	<0.01	<0.01
» »	Артуровский k_8	—	—	3.22	<0.01	<0.01
№ 5-пос. Трудовской	Лидиевский l_1	12.16	1.0—0.1	9.10	0.1—0.01	0.1—0.01
№ 5-пос. Трудовской	Семеновский k_8	2.17	0.001	8.80	<0.01	>0.01
№ 7-пос. Трудовской	Александр m_2	3.20	1.0—0.1	6.66	1.0—0.1	0.1—0.01
№ 4-Максимовка	III Каменский k_3	5.47	0.001	5.12	1.0—0.1	1.0—0.1
		2.58	1.0—0.1			
» »	Бераль k_3	8.12	1—0.1	9.99	0	>0.01
		2.55	—			
N 22-Голубовка	IV Голубовский l_4	3.91	1.0—0.1	7.10	<0.01	>0.01
		1.63	0.001			
№ 1-бис-Криворожье	Аршинка k_3	6.51	—	2.60	0.1—0.01	0.1—0.01
		2.27	1.0—0.1			
№ 4/2-бис-Ирмино	III Каменский k_2	2.11	1.0—0.1	5.56	1.0—0.1	0.1—0.01
» »	Атам l_6	3.88	1.0—0.1	10.04	0.1—0.01	0.1—0.01
им. Мельникова	VII Лисичанский k_8	5.28	1.0—0.1	3.00	0.1—0.01	0.1—0.01
		2.44	1.0—0.1			
» »	» »	—	—	6.50	0.1—0.01	0.1—0.01
» »	» »	1.91	0.001	3.05	0.1—0.01	0.1—0.01
		—	1.0—0.1			
им. Рухимовича	III Лисичанский l_4	—	—	11.24	<0.01	>0.01
» »	VII Лисичанский k_8	—	1.0—0.1	3.07	<0.01	0.1—0.01

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Значительная масса углей Донецкого бассейна поступает для переработки на коксобензольные заводы, в связи с чем были проведены определения германия в различных продуктах, получающихся при такой переработке (табл. 7).

Одновременно были исследованы шлаки и уносы (летучая зола), получаемые при сжигании тех же углей (табл. 8).

Таблица 7

Содержание Ge в продуктах коксохимических заводов Донбасса (в %)

(по Зильберминцу, 1936)

Завод	Шихта		Кокс		Фуссы		Пек	
	зола	Ge на золу	зола	Ge на золу	зола	Ge на золу	зола	Ge на золу
Кадиевка, завод № 1 (1000 т/сутки)	9.30	0.1—$\overline{0.01}$	11.17	0.1—$\overline{0.01}$	0.32	>1.0 (0.95%)[1]	0.02 0.08	>1.0 >1.0 (0.89%)
Макеевка, завод № 5 (2000 т/сутки)	6.84	<0.01	9.96	<0.01	0.62	>1.0	0.35	>1.0
Рутченково, завод № 2 (3000 т/сутки)	5.92	0.1—$\overline{0.01}$	12.95	<0.01	1.39	>1.0 (1.12%)[1]	0.24	1.0—0.1
Смолянка, завод № 8 (980 т/сутки)	6.07	<0.01	10.49	<0.01	0.65	>1.0 (0.84%)[1]	0.012	>1.0

[1] Данные химических анализов.

Таблица 8

Содержание Ge в шлаках и уносах из котельных при шахтах и Северо-Донецкой ГРЭС (в %)

Место сбора	Зольность материала		Ge на золу	
			1 проба	2 проба
Шахта № 6/14-Щегловка $l_3l_4k_8$	шлак	67 20	—	<0.01
» № 1 » »	уносы	—	0.1—$\overline{0.01}$	0.1—$\overline{0.01}$
» № 10-бис-Сталино m_2	»	—	$\overline{0.1}$—0.01	0.1—$\overline{0.01}$
» » » »	»	—	<0.01	<0.01
» № 5 им. Трудовского l_1k_8	шлак	92.50	—	0
» » » »	уносы	—	1.0—$\overline{0.1}$	$\overline{0.1}$—0.01
» № 7 » m_2m_3	»	77.03	$\overline{1.0}$—0.1	$\overline{0.1}$—0.01
» » » »	»	—	$\overline{0.1}$—0.01	$\overline{0.1}$—0.01
» № 1-бис-Криворожье	»	—	0.1—$\overline{0.01}$	0
» № 4/2-бис-Ирмино	шлак	56.31	—	0
» » »	уносы	—	0.1—$\overline{0.01}$	<0.01
» им. Мельникова $l_3l_4k_8$	шлак	78.37	—	0
» » » »	уносы	—	$\overline{0.1}$—0.01	$\overline{0.1}$—0.01
Сев. Донецк. ГРЭС $l_1l_4k_8$	»	70.89	0	<0.01
» » » »	»	99.10	0	0
» » »	шлак	87.91	<0.01	<0.01

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Черта над цифрой указывает, согласно В. А. Зильберминцу (1936), на большую близость определений к данной цифре.

Кроме западной части Донецкого бассейна В. А. Зильберминц исследовал (Зильберминц, Русанов и Кострикин, 1936) Кавказские месторождения — Ткибульское, Ткварчельское и Хумаринское, а также анализировал музейные образцы ряда месторождений (табл. 9. 10).

Таблица 9

Угли различных месторождений СССР с содержанием Ge 0.1—1%, считая на золу

(по Зильберминцу, 1936)

Название месторождения	Содержание золы, %
Остров Медвежий	—
Правый берег р. Нечи	—
Р. Винья (прав. приток р. Нечи) в 0.5 км выше устья	—
Правый берег р. Мал. Сыньи	—
» » р. Печоры, выше р. Переборы на 1 км	—
Левый берег р. Нечи, из песчаника	—
Правый берег р. Нечи, из гнезда в песчанике	—
Р. Малая Сыньи	—
Башкирская ССР, р. Таналык, у дер. Ишмухаметовой	4.53
Правый берег Сев. Двины	—
Верхне-Сосьвинский район, река Яны-Манья	5.87
» » » р. Б. Сосьва, ниже устья Маньи	2.32
Р. Большая Лепля	1.79
Р. Большая Лепля (другой образец)	4.78
Южный Урал, река Мамыт (приток р. Ори)	4.56
Хумара (четыре образца)	—

Таблица 10

Содержание Ge в отдельных образцах месторождений Южного Урала (в %)

(по Зильберминцу, 1936)

Месторождение	Ge на золу	Месторождение	Ge на золу
Ишмухаметовское	0.1—0.1	Суракайское	0.1—0.01
Самарское	1.0—0.1	Карагаштинское	1.0—0.1
Бурюбаевское	1.0—0.1	Шибаевское	0.01—0.1
Кильбердинское	0.1—0.01	Бутыр-Бар-Батырское	1.0—0.1
Мамытское	0.1—1.0	Кумакское	1.0—0.1
Караганское	0.1—0.01	Илецкое	1.0—0.1
Ермолаевское	1.0—0.01		

В перечисленных ниже месторождениях германий содержится, согласно В. А. Зильберминцу (1936), в количестве от 0.01 до 0.1%: 1) Крым, Бешуй, 2) Урал, Губаха, 3) Шпицберген, 4) Цаганское месторождение (два образца), 5) Боровичи, 6) Ахалцих, 7) Черемхово, 8) Ишмухаметово, 9) Шибаево, близ Актюбинска, 10) р. Неча, 11) Печора, Усть-Вукт, 12) Левый берег Печоры, 13) Правый берег Печоры, 14) р. Няысь, из морены (три образца), 15) р. Шомпол, 16) р. Толья (два образца), 17) Яны-Манья, 18) р. Лопсия, 19) р. Б. Лепля, 20) Хумара (семь образцов). Эти месторождения исследованы (за исключением Хумары) по единичным музейным образцам.

Следует отметить концентрацию германия в отдельных образцах бурых

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

углей ряда мелких месторождений Южного Урала, исследованных, в большинстве, по единичным образцам, см. табл. 10.

Некоторые из перечисленных месторождений могут при их дальнейшем исследовании представить значительный интерес.

В. М. Кострикин (1939$_2$) изучил содержание германия в углях Урала, исследовав 244 образца из следующих районов:

Месторождения бассейна р. Печоры	62 образца
» » » Табола	27 »
Месторождение Богословское	11 »
» Кизеловское	5 »
» Челябинское	86 »
» Полтаво-Брединское	3 »
Прочие месторождения Урала	50 »

Из 244 образцов повышенное содержание германия 0.1—1.0% найдено в 34-х образцах, являющихся в большинстве лигнитами, см. табл. 11.

Таблица 11

Угли Урала с содержанием Ge 0.1—1.0%

(по Кострикину, 1939)

Месторождение	Описание образца	Содержание золы, %	Ge, %
Река Печора	Черный лигнит	—	0.1
» Печа	То же	—	0.1
» »	» »	—	0.1
» » Ручей Воне	» »	—	0.1
» М. Сыня	» »	—	0.1
» »	» »	—	0.1
» Косы-Ю (из прожилок)	» »	4.9	0.1
» (из гнезд)	» »	5.0	0.1
» Б. Сосьва	Бурый уголь	—	0.1
» »	Черный лигнит	2.32	0.1
» Яны-Манья	То же	—	0.1
» Тольи	» »	6.16	0.1
» Нянь	» »	5.7	0.1
» Ленаи	» »	1.65	0.1
» »	» »	4.78	0.1
» »	» »	2.98	0.1
Каменский завод	» »	13.60	0.1
Ермолаевское	Бурый лигнит	2.63	0.1
»	То же	5.46	0.1
Ручей Ай-Юла, приток р. Таналык	Черный лигнит	5.62	0.1
Река Таналык, Нимухаметовское месторождение	То же	3.18	0.1
Река Таналык, Самарское месторождение	» »	4.28	0.1
Река Таналык, Самарское месторождение	» »	5.50	0.1
Река Таналык, Бурюбиевское месторождение	» »	3.90	0.1
Река Карагашты	Бурый уголь	11.12	0.1
» Кураша	Черный лигнит	2.44	0.1
» Кумак (восточнее пос. Орского)	То же	7.59	0.1
» Уги, Плецкое месторождение	» »	14.98	0.1
Река Мамыт, правый берег	» »	6.48	0.1
» » » »	» »	4.56	0.1
» Мамыт, левый »	» »	4.32	0.1
» » (из русла) »	» »	7.47	0.1
Актюбинская обл., пос. Шибиевский	Бурый уголь	7.06	0.1
Актюбинская обл., пос. Кутыр Батырский	Черный лигнит	—	0.1

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Из золы ряда образцов было проведено извлечение германия методом дестилляции из солянокислого раствора в токе хлора (табл. 12).

Таблица 12

Результаты получения GeO_2 из золы углей Урала

(по Кострикину, 1939)

Месторождение	Зола, %	GeO_2 по данным спектральн. анализа на золу, %	Получено GeO_2 из 100 г золы, в г
Ермолаевское	5,46	0.1—1.0	0.180
Шмухаметовское	3.18	—	0.850
Карагановское	4.40	—	0.240
Курашинское	11.42	0.01—0.1	0.023
Мамытское	4.32	0.1—1.0	0.176
»	6.48	—	0.260
»	8.31	—	0.170
Самарское	4.28	—	0.350

Выделенная двуокись германия проверялась на чистоту спектральным путем и оказалась лишь слабо загрязненной.

В значительно более широком масштабе проведены были В. М. Кострикиным опыты получения германия из смолистых отходов коксобензольных заводов Донбасса (1939_1).

Как показали проведенные исследования, даже в тех случаях, когда в золе шихты, идущей на коксование, германий при анализе обнаружить не удавалось, в каменноугольных смолах и фуссах он всегда присутствовал в значительной концентрации. Одновременно с германием в золе фуссов обнаружена концентрация галлия до 0.11%. Золы фуссов, получаемые с коксо-химических заводов Донбасса, несмотря на значительное разнообразие в составе коксуемой шихты, характеризуются высоким содержанием германия. Золы фуссов, получаемые при коксовании углей Кузбасса, отличаются низким содержанием германия. Золы фуссов магнитогорского коксо-химического завода занимают промежуточное положение.

В. М. Кострикин связывает улетучивание германия из камеры коксования и концентрацию его в смолах и фуссах с содержанием серы в углях. Не отрицая влияния серы на летучесть соединений германия, мы считаем более вероятной зависимость содержания германия в фуссах от содержания в исходной шихте, что подтверждается и нашими данными о низком содержании германия в углях Кузнецкого бассейна (табл. 20).

Из золы фуссов, получаемых в качестве отхода на коксо-химических заводах Донбасса, были проведены опыты практической добычи германия.

Для озоления фуссов была построена опытная муфельная печь с температурным режимом 650—700°, в которой было получено около 60 кг золы фуссов. Содержание германия в золе фуссов, полученной из опытной печи, оказалось всего 0.29% (Кострикин, 1939), в то время как при озолении фуссов для аналитических целей содержание германия оценивалось не менее как 1.0%, см. табл. 7 (Зильберминц, 1936). Столь большую потерю германия при озолении фуссов следует отнести за счет конструктивных недостатков опытной печи. Вероятно, сжигание фуссов шло при недостаточном доступе воздуха, что вело к потере германия с газообразными продуктами горения.

А. И. Егоров и С. К. Калинин провели изучение германия в углях Казахстана (Егоров и Калинин, 1940).

Исследованы 500 образцов следующих месторождений: 1. Караганда, 2. Кендерлык, 3. Сары-Адыр, 4. Джаман-Туз, 5. Экп-Бастуз, 6. Верчогур, 7. Ленгер, 8. Кельтематаш, 9. Чакпак, 10. Хуш-Сан, 11. Кара-Сай, 12. Таскамыр-Сай, 13. Вайконур, 14. Тологой, 15. Сагиз, 16. Кугалинское, 17. Усек,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

18. Тангры-Бергень, 19. Вознесенское, 20. Бай-Хожа, 21. Песчанка, 22. Дженишке, 23. Шибаевское, 24. Родниковское, 25. Бес-Купа, 26. Мамыт, 27. Ак-Су, 28. Курапа-Сай, 29. Луговое, 30. Анастасиевка, 31. Черный затон, 32. Киякты, 33. Куль-Мурза, 34. Боз-Ирген, 35. Болат-Там.

По возрасту перечисленные месторождения относятся к нижнему карбону, перми, нижней и средней юре, верхнему мелу и третичному периоду.

Из 35 опробованных месторождений германий был обнаружен только в одиннадцати (табл. 13).

Таблица 13

Содержание Ge в углях Казахстана (в %)
(по Егорову и Калинину, 1940)

Месторождение	Зольность	Ge на золу
Бай-Хожа, Кзыл-Ордынская обл.	1.56	0.1—0.5
Саиз, Гурьевская, Кзыл-Ординская обл. .	5.00	0.1
Тангры-Бергень, Актюбинская обл. . . .	6.00	0.05—0.1
Песчанка » » . . .	6.60	0.05—0.1
Дженишке, » » » . . .	8.30	0.01—0.05
Чаклан, Южно-Казахстанская » . . .	12.50	0.005
Кумсан » » . . .	12.50	0.005
Шибаевское, Актюбинская » . . .	16.30	0.01—0.05
Бес-Купа » » . . .	17.00	0.01—0.05
Родниковское » » . . .	18.30	0.01—0.05
Анастасиевское » » . . .	18.50	0.008

На основании проведенных опытов А. И. Егоров и С. К. Калинин считают, что в палеозойских углях, в том числе и в малозольных их разностях, германий не концентрируется. Наибольшей концентрацией отличаются мезозойские угли Казахстана.

При просмотре данных Егорова и Калинина возникает сомнение в том, что из 35 месторождений содержание германия выше 0.005% обнаружено только в 11. Сомнение в правильности этих исследований еще более возрастает при сравнении их данных с данными других исследователей. Так, например, Егоров и Калинин не обнаружили германий в Мамытском угольном месторождении, в то время как В. А. Зильберминц указывает на содержание там германия в количестве 0.1—1%, считая на золу (табл. 10).

Этими данными исчерпываются сведения о германии в углях Советского Союза.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

1. Обзор применявшихся методов определения германия

В лаборатории В. М. Гольдшмидта определения германия проводились методом спектрального анализа и рентгеноспектрографически.

Количества германия менее 0.01% определялись методом спектрального анализа, посредством дугового спектра с применением обогащения в катодном слое (Mannkopf u. Peters, 1931). Оценка содержания германия производилась сравнением интенсивности линий германия исследуемых спектрограмм с интенсивностью линий стандартных снимков. Для приготовления стандартных снимков были применены смеси кварца и окиси германия с интервалами содержания окиси германия в пять раз. Чувствительность определений достигала 0.0001%.

При концентрации германия более 0.01% применялся рентгеноспектрографический метод. Определения проводились сравнением интенсивности линий K_{α_1}, K_{α_2}, K_{β_1} германия с соответствующими линиями галлия, добавляемого в качестве стандарта.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Методика, принятая В. М. Гольдшмидтом, с нашей точки зрения не вполне удачна.

Положительной стороной спектрального анализа является большая чувствительность определений, достигающая 0.0001%. Но столь высокая чувствительность, совершенно необходимая при определении германия в минералах и горных породах, не концентрирующих германий, совершенно не вызывается необходимостью при анализе углей с большим содержанием германия, как это имело место в исследованиях В. М. Гольдшмидта. Гораздо более важным моментом является величина средней вероятной ошибки определений, которая В. М. Гольдшмидтом не указывается. При оценке содержания германия путем визуального сравнения интенсивности линий германия с интенсивностью линий стандартных снимков, имеющих интервалы содержания германия в пять раз, средняя вероятная ошибка определений должна была быть более 100%.

Так же не совсем удачно для изготовления стандартных снимков применение смеси кварца и окиси германия, которая значительно отличается от золы углей по химическому составу. Интенсивность линий германия отдельных стандартов может значительно отличаться от интенсивности линий исследуемой золы, содержащей одинаковое количество германия.

Согласно нашим наблюдениям многие угли наряду с германием содержат значительное количество галлия. Поэтому определение германия при рентгено-спектрографическом методе сравнением интенсивности линий K_{α_1}, K_{α_2}, K_{β_1} германия с соответствующими линиями галлия, добавляемого в качестве стандарта, требует введения соответствующих поправок, о чем В. М. Гольдшмидт не упоминает. Но даже в том случае, если необходимые поправки им вводились, применение рентгено-спектрографического метода для определения высокой, более 0.01%, концентрации германия сопряжено с несравненно большей ошибкой определений, чем при ряде методов химических.

В. Фукс применял методы химического и спектрального анализа. Чувствительности и точности их автор не дает. Несоответствие данных Фукса с данными других исследователей, в том числе и нашими, указывает на несовершенство этих методов.

Г. Морган и Г. Дэвис определяли германий путем дестилляции четыреххлористого германия из солянокислого раствора. Тонко измельченная зола загружалась в перегонный куб вместе с соляной кислотой соответствующей концентрации. Наличие кремнекислоты, препятствующей полноте отгонки германия во внимание не принималось, что соответственно снижало получаемые для германия данные, на чем подробнее мы остановимся несколько дальше. Данные по содержанию германия в образцах летучей части золы, приведенные авторами, являются заниженными, давая представление не о действительном содержании германия, а лишь о количестве металла, могущем быть полученным при его промышленной добыче.

Т. Кук вел определения германия так же как и Г. Морган и Г. Дэвис; он проводил отгонку германия из солянокислого раствора. Исследуемая зола помещалась в перегонный аппарат, где германий отгонялся из солянокислого раствора. Наличие кремневой кислоты, препятствующей полноте дестилляции германия, во внимание не принималось, что заставляет считать приведенные данные значительно заниженными.

В лаборатории В. А. Зильберминца германий определялся методом спектрального анализа, посредством дугового спектра. Концентрация германия устанавливалась на основании определения соотношения почернений линий германия и платины, применяемой в качестве внутреннего стандарта. Для некоторых образцов присутствие германия было качественно подтверждено путем отгона германия в токе хлора и дальнейшего осаждения сероводородом. Чувствительность определений 0.01%.

Применявшаяся в лаборатории В. А. Зильберминца методика является несравненно менее точной, чем методика В. М. Гольдшмидта. Чувствительность определений следует считать низкой, концентрации германия менее 0.01% не определялись. С другой стороны не могли определяться концентрации

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

германия более 1%, что представляет особый интерес при исследовании продуктов коксобензольных заводов. При анализе последних применяемая методика привела к ошибочной оценке содержания германия, так, согласно В. А. Зильберминцу, содержание германия в золе фуссов и неков должно значительно превышать 1% (табл. 7). Дальнейшая же проверка установила содержание германия в 0.95, 0.89, 0.84%. Весьма вероятно завышенное содержание германия и для ряда других образцов. Кроме того, оценка содержания германия на основании соотношения почернений линий германия и платины даже для сравнительно узкого интервала 0.01—1% нецелесообразна вследствие различного характера возбуждения линий германия и платины.

В. М. Костриким определялся германий спектральным путем, по методу, принятому в лаборатории В. А. Зильберминца.

А. И. Егоров и С. К. Калинин определяли германий методом спектрального анализа (Боровик и Калинин, 1939). Для количественного определения были изготовлены стандарты с содержанием германия 0.005, 0.02, 0.05 и 0.1%. Концентрация германия в образцах оценивалась по сравнительной интенсивности линий германия в испытуемых пробах и в стандартах, спектры которых снимались на той же пластинке. Кроме того, в качестве внутреннего стандарта вводилась платина в количестве 0.75%, что давало возможность перейти от абсолютной интенсивности линий к относительной. Чувствительность определений 0.005%. Средней ошибки определений авторы не указывают.

На нежелательность применения в качестве внутреннего стандарта платины мы уже указали при описании методики, принятой в лаборатории Зильберминца, от которой метод Егорова и Калинина мало отличается.

2. Методика химического определения германия

Наиболее надежным методом определения германия, ставшим классическим, следует считать дестилляцию его в виде тетрахлорида, имеющего температуру кипения около 86°, и последующего осаждения в сильно кислой среде сероводородом. Заканчивается определение весовым путем, посредством окисления выделенного дисульфида до двуокиси (Buchanan, 1917; Dennis a. Papish, 1923; Geilmann u. Brünger, 1931, 1935 Lundin, 1933).

При дестилляции германия главное внимание уделяется отделению от мышьяка, который часто сопровождает германий и обладает довольно близкими к нему химическими свойствами. Германий, отделенный от других элементов дестилляцией в виде тетрахлорида и осажденный сероводородом, может содержать значительные количества мышьяка.

Из других способов весового определения германия следует отметить методы, основанные на осаждении таннином или цинхонином (Davies a. Morgan, 1938), а также ортооксихинолином (Алимарин и Алексеева, 1939). Получаемый при этом осадок имеет большой молекулярный вес и соответственно благоприятный фактор пересчета на германий.

Кроме весовых методов предложено было большое количество методов объемных, например, титрование маннитгерманиевой кислоты щелочью (Полуэктов, 1936; Tchakirian, 1928).

Для определения небольших количеств германия предложен ряд колориметрических методов, из которых следует указать, во-первых, на получение окрашенной в желтый цвет германомолибденовой кислоты (Алимарин и Иванов-Эмин, 1934) и, во-вторых, на восстановление этой кислоты до молибденовой синей гидрохиноном или сульфатом закиси железа (Полуэктов, 1936).

Весьма малые количества германия могут быть так же определены путем термического разложения гидрида германия в трубке Марша (Coose, 1936).

Все указанные методы были разработаны и применялись главным образом при анализе минералов, содержащих высокий процент германия или при анализе цинковой обманки и технической окиси цинка. Определение германия в золах ископаемых углей, описанное Алимариным и др. (1940), не отличается по существу от классических методов определения германия весовым путем.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Для зол углей с низким, менее 0.05%, содержанием германия рекомендуется повторное осаждение германия орто-оксихинолином (Алимарин и Алексеев, 1939).

Приступая к определению германия в углях, мы имели в виду микрометод, пригодный для определения весьма малых, до 0.0001 г, количеств германия, что являлось с нашей точки зрения необходимым для проверки определения методом спектрального анализа. В то же время применяемый микрометод должен был являться достаточно надежным.

Озоление углей

При озолении углей для анализа возникает опасение потери германия в виде легко летучих окиси и сульфида германия, что может иметь место при недостаточном доступе кислорода.

Чтобы избежать потери германия, В. М. Гольдшмидт рекомендует проводить озоление в фарфоровых чашках на пламени газовой горелки при смачивании азотной кислотой (Goldschmidt, 1937).

В. А. Зильберминц с соавторами считают более целесообразным озоление в муфельных печах с предварительным коксованием (Зильберминц, Русанов и Кострикин, 1936).

А. И. Егоров и С. К. Калинин применяли прокаливание измельченных углей в муфельной печи до полного озоления.

Для выяснения возможной потери германия при подготовке материала к анализу мы провели озоление разных навесок угля на пламени газовой горелки и в муфельной печи с различным доступом кислорода. Измельчено было большое количество однородного материала, из которого навески брались с соблюдением правил взятия средних проб. Озоление проводилось в фарфоровых чашках одинакового размера.

Результаты сведены в табл. 14.

Таблица 14

Методика озоления углей

Способ озоления	Навеска, г	Время озоления		Содержание Ge, %
		час.	мин.	
На пламени газовой горелки	5	6	00	0.030
То же	15	6	00	0.032
» при смачивании азотной кислотой	5	3	00	0.028
То же	15	3	00	0.029
В муфельной печи без дополнительной подачи воздуха	5	4	00	0.031
То же	15	4	00	0.032
В муфельной печи с дополнительной подачей воздуха насосом	—	—	—	—
Подача воздуха в 1 мин. — 1.09 л	5	2	32	0.030
То же	15	2	32	0.033
В муфельной печи с дополнительной подачей воздуха насосом	—	—	—	—
Подача воздуха в 1 мин. 7.5 л	5	1	46	0.032
» » » »	15	1	46	0.029

Как показали проведенные опыты, озоление на пламени газовой горелки и в муфельной печи дает тождественные результаты. Смачивание в процессе озоления азотной кислотой, давая экономию во времени, не обладает другими преимуществами. Дополнительная подача воздуха в муфель может быть рекомендована только для ускорения сжигания. Навеска угля в пределах до 15 г не ведет к заметному увеличению потери германия по сравнению с навеской в 5 г.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

На основании проведенных опытов был принят следующий порядок подготовки углей к анализу. Измельченный уголь в количестве не более 15 г озолялся тонкими слоями в фарфоровых чашках на пламени газовой горелки или в муфельной печи при температуре не выше темнокрасного каления дна чашки (500—600°).

Сплавление золы

Соединения, в виде которых германий находится в золе ископаемых углей, нам неизвестны. При озолении углей германий вступает в соединение с кремнием и, повидимому, присутствует в виде комплексов, аналогичных алюмосиликатам, на что в свое время указал Т. Кук при исследовании углей Австралии (Cooke, 1938). В дальнейшем А. К. Русанов, исследуя золу углей в пламени вольтовой дуги, подтвердил связь германия с силикатной частью золы, сделав из этого не вполне обоснованные выводы о нахождении германия в углях в виде германатов (Русанов и Алексеева, 1941).

Для проверки возможности вести определение германия в присутствии кремнекислоты без разложения материала, как проводили Г. Морган и Г. Дэвис (1937) и Т. Кук (1938), нами был проведен опыт отгонки германия непосредственно из золы.

Взято золы 1. Содержание GeO_2	0.0030 г
Найдено GeO_2	0.0015 г
Потеря GeO_2	0.0015 г = 50%

Для проверки возможности вести определение германия с разложением материала, но в присутствии кремнекислоты был проведен соответствующий опыт. Навеска GeO_2 сплавлялась с 1 г SiO_2 и 8 г Na_2O_2. Сплав растворялся в воде и дестилляция германия велась из кислого раствора в присутствии кремнекислоты.

Взято GeO_2	0.0082 г
Найдено GeO_2	0.0090 г
Потеря GeO_2	0.0022 г = 27%

Проведенные нами опыты показали, что золы углей без разложения, точно так же как и при разложении, но в присутствии кремнекислоты, в анализ пущены быть не могут.

Еще большую потерю германия при дестилляции в присутствии кремнекислоты указывает Люндин; согласно Люндину только 10% германия отгоняется, остальное количество остается в остатке (Lundin, 1933).

Разложение золы углей может быть достигнуто или обработкой фтористоводородной кислотой, или сплавлением с перекисью натрия. Первый способ, рекомендуемый И. Алимариным и Б. Ивановым-Эминым (1940) для зол, не содержащих хлоридов, является более быстрым, так как сразу же после разложения навески можно производить дестилляцию германия. Однако этот способ непригоден для разложения зол, содержащих хлориды, которые всегда могут быть встречены в золах ископаемых углей.

Значительно более надежен метод разложения сплавлением с перекисью натрия, при котором потеря германия не происходит ни при разложении материала, ни при дальнейшем осаждении германия сероводородом. Кроме того, при сплавлении происходит окисление остатков угля и органических соединений. В нашей работе мы пользовались только методом сплавления с перекисью натрия.

Разложение методом сплавления было сопряжено с необходимостью предварительного осаждения сульфидов перед дестилляцией.

Дестилляция

Для отделения германия от других сульфидов, соосаждающихся с ним в процессе предварительного осаждения сероводородом, обычно применяется

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

дестилляция в токе хлора. Учитывая возможность потери при этом германия из приемника в виде тетрахлорида, в качестве окислителя применялись бром и пергидрол. Проведенные опыты показали количественные выделения германия, см. табл. 15.

Таблица 15

Опыты дестилляции Ge при окислении бромом (в г)

Содержание Ge в золе	Найдено Ge	Ошибка
0.0010	0.0010	0.0000
0.0010	0.0011	+0.0001
0.0225	0.0219	—0.0006

Важное значение при отгонке германия имеет общее количество дестиллята, которое необходимо перегнать для полноты отделения германия, а также возможность потери германия из приемника, что заставляет усложнять прибор установкой контрольных склянок для улавливания германия.

Проведенные опыты показали, что при медленном процессе дестилляции все количество германия улавливается в приемнике, установки контрольных склянок не требуется: Точно так же нет необходимости в охлаждении приемника льдом. Количество дестиллята в приемнике должно составлять 200—250 куб. см.

Осаждение сернистого германия

При осаждении германия сероводородом основными условиями являются, с одной стороны, соответствующая кислотность раствора, и с другой —полнота насыщения сероводородом.

В случае, если осадок сернистого германия при пропускании сероводорода не образуется, рекомендуется прибавить несколько капель гипосульфита натрия или хлорной ртути; выпадающие при этом сера или сернистая ртуть увлекают в осадок сульфид германия. При малом содержании германия лучшие результаты, согласно И. П. Алимарину (Алимарин и Иванов-Эмин, 1936), получаются, если в начале к слабо аммиачному раствору прибавить сернистого аммония, а затем необходимое количество соляной кислоты.

Применяя концентрацию кислоты в растворе 4—6N и обрабатывая раствор током сероводорода в течение часа на холоду, мы во всех случаях получали выпадение сернистого германия без добавки какого-либо осадителя, что было проверено соответствующими опытами.

Проведенные опыты показали полноту выделения сернистого германия из весьма разбавленных растворов. Ошибка при определении полноты выделения обусловлена точностью взвешивания на аналитических весах ± 0.00005 г.

Полнота выделения при относительно высоком содержании германия, в несколько десятков миллиграммов, достигалась обычно однократным осаждением сероводородом. Количество германия, осаждаемое повторным пропусканием сероводорода, не выходило за пределы ошибки взвешивания.

При промывании на фильтре осадка сернистого германия серной кислотой, насыщенной сероводородом, пользовались 5*N* серной кислотой, так как, согласно указаниям Деннис и Поппиа (1923), последняя является более пригодной, чем 3*N*.

Весовое определение германия

Определение германия проводилось весовым путем — прокаливанием осадка до двуокиси. При этом способ, разработанный Деннисом и Джонсом, — растворение сульфида германия на фильтре аммиаком с последующим окислением тиогерманата пергидролом, — не применялся. Как показали экспериментальные данные Алимарина и др. (1940), достаточно надежным и в то же время более быстрым является непосредственное прокаливание сульфида германия во взвешенном фарфоровом тигле. Для более быстрого сгорания фильтра и недопущения потери германия в виде окиси, фильтр периодически смачивается азотной кислотой. После полного озоления осадок прокаливается в муфельной печи.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Как показали опыты И. П. Алимарина и др. (1940) небольшие количества мышьяка, присутствующие в сульфидном осадке, при прокаливании полностью удаляются и не влияют на точность результатов.

Проведенные нами опыты показали, что весовым путем могут быть определены весьма малые количества германия. Ошибка при определении малых количеств германия обусловлена точностью взвешивания на аналитических весах ± 0.00005 г.

Определение малых количеств германия в виде сложных комплексов, обладающих большим молекулярным весом и, соответственно, благоприятным фактором пересчета, как, например, осадки таннина или цинхонина (Davies a. Morgan, 1938), было нами отвергнуто. Такие осадки органических соединений сорбируют обычно различные количества других элементов, что ведет к ошибке определений германия.

Мы произвели проверку метода определения германия с помощью 0-оксихинолина, для зол углей (Алимарин и Алексеева, 1939). Точность результатов определения германия как этим методом, так и всеми другими, основанными на использовании свойств германомолибденовой кислоты, зависит главным образом от величины поправки глухого опыта, вследствие загрязнения реактивов примесью кремневой кислоты, что трудно избежать при работе со щелочными растворами.

Результаты проверки сведены в табл. 16, см. образцы №№ 11, 32, 128, 199.

Проведенная проверка подтвердила возможность пользоваться для определения весьма малых количеств германия о-оксихинолином, и часть определений мы провели этим путем. Но широко пользоваться методом осаждения германия о-оксихинолином с нашей точки зрения нецелесообразно. Метод этот предусматривает проведение дополнительной операции, — осаждения германия в виде оксихинолин-германомолибдата $[C_9H_7ON]_4 \cdot H_4[Ge(Mo_{12}O_{40})]$, что связано с применением свежеприготовленных реактивов, а потому значительно усложняет и удлиняет ведение анализа. Достаточно надежные результаты получаются при определении относительно больших количеств германия, поддающихся взвешиванию на аналитических весах, в виде двуокиси.

Для материала с меньшим содержанием германия наиболее быстрым и надежным является метод спектрального анализа.

Определение германия в золах углей, проведенное химическим путем, сведено в табл. 16.

Ход анализа

Разложение материала

Навеска золы 1—3 г сплавляется в железном тигле с 8-кратным количеством перекиси натрия. Сплав, после охлаждения тигля, выщелачивается водой в количестве 200—600 мл, с таким расчетом чтобы после подкисления не произошло выделение геля кремневой кислоты. Холодный раствор сплава нейтрализуется разбавленной (1:1) серной кислотой. Затем добавляется избыток серной кислоты в таком количестве, чтобы кислотность раствора равнялась 5—6*N*.

Для предварительной концентрации германия кислый холодный раствор переносят в толстостенную эрленмейеровскую колбу и в течение 1 ч. насыщают сероводородом, после чего колбу закрывают резиновой пробкой. Через сутки в колбу снова пропускают в течение 20—30 мин. сероводород, осадку дают отстояться, затем его отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 5—6*N* серной кислотой, насыщенной сероводородом.

Осадок, содержащий сернистый германий, серу, а также сульфиды других металлов, осаждающихся вместе с германием, смывается небольшим количеством воды в колбу, где производилось осаждение. Фильтр промывается 20—30 мл горячего 10% раствора едкого натра. Щелочной раствор нагревается до кипения, добавляется 10—15 капель пергидрола для окисления сульфидов,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 16

Определение Ge в углях химическим путем

№ обр.	Метод определения германия	Вес золы, г	Вес фильтра или тигля, г	Вес фильтра или тигля с осадком, г	Поправка на глухой опыт, г	Вес осадка оксихинолин-германомолибдата, г	Вес осадка двуокиси германия, г	Содержание двуокиси германия в % на золу
2	В виде оксихинолин-германомолибдата	2.000	11.3410	11.3481	0.0012	0.0059	0.00026	0.01
		1.000	15.9404	15.9437	0.0011	0.0022	0.000098	0.01
11	В виде двуокиси	1.000	3.9858	3.9867	—	—	0.0009	0.09
		1.000	5.7153	5.7161	—	—	0.0008	0.08
	В виде оксихинолин-германомолибдата	1.000	13.8075	13.8241	0.0014	0.0152	0.00067	0.07
32	В виде двуокиси	3.000	5.2213	5.2225	—	—	0.0012	0.04
		3.000	14.9379	14.9386	—	—	0.0007	0.02
	В виде оксихинолин-германомолибдата	1.000	11.3445	11.3526	0.0027	0.0054	0.00024	0.02
55	В виде двуокиси	1.000	4.7716	4.7745	—	—	0.0029	0.29
		1.000	2.6334	2.6366	—	—	0.0032	0.32
67	В виде оксихинолин-германомолибдата	1.000	15.9422	15.9472	0.0022	0.0028	0.00013	0.01
		2.000	13.8080	13.8167	0.0030	0.0057	0.00026	0.01
128	В виде двуокиси	2.000	4.3425	4.3426	—	—	0.0001	0.005
	В виде оксихинолин-германомолибдата	1.000	11.3429	11.3471	0.0030	0.0015	0.00007	0.007
		2.000	15.9429	15.9483	0.0030	0.0024	0.00011	0.005
199	В виде двуокиси	1.000	16.5629	16.5631	—	—	0.0002	0.02
		1.000	15.9110	15.9114	—	—	0.0004	0.04
		1.000	5.2210	5.2214	—	—	0.0004	0.04
	В виде оксихинолин-германомолибдата	1.000	12.8860	12.8954	0.0027	0.0067	0.0003	0.03
		1.000	15.9459	15.9550	0.0027	0.0064	0.00029	0.03

после чего раствор нагревается в течение 10 минут. При этом весь германий переходит в раствор.

Дестилляция

Для дестилляции германия применялся прибор, обычно употребляемый в лабораториях для отгонки мышьяка. Он состоит из колбы емкостью 300 мл. В верхней части шейки пришлифована пробка с делительной воронкой, снабженной краном. Боковой тубус колбы соединен с холодильником. Трубка холодильника соединена с приемником, на дно которого наливается соляная кислота уд. в. 1.095.

Щелочной раствор сульфидов переносится в дестилляционную колбу, соединенную через холодильник с приемником. В приемник наливается около 20 мл соляной кислоты уд. в. 1.095, чтобы трубка холодильника была в нее погружена. Через воронку с краном в дестилляционную колбу вливают соляную кислоту (уд. в. 1.19) в количестве, примерно равном объему щелочного раствора. Оптимальная концентрация хлороводорода должна составлять 200—210 г на литр. При более слабой концентрации хлороводорода тетрахлорид германия перегоняется не полностью, при большей же концентрации происходит неполная его конденсация.

Затем через ту же воронку вливают 3—4 мл перегнанного брома для окисления сернистых соединений и мышьяка, после чего приступают к дестилляции тетрахлорида германия. Дестилляционную колбу нагревают вначале на слабом пламени, а затем на более сильном, регулируя температуру так, чтобы жидкость кипела равномерно, без толчков.

В процессе перегонки свободный бром уже через несколько минут час-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

тично переходит в приемник, частично связывается железом, что может привести к дестилляции треххлористого мышьяка совместно с тетрахлоридом германия. Для полноты окисления мышьяка в дестилляционную колбу из воронки с краном по каплям добавляется пергидроль, ведущий к образованию свободного брома. Добавление по каплям пергидроля позволяет вести весь процесс отгонки в токе брома, не добавляя последнего.

После отгонки половины объема жидкости нагревание прекращают, колбу немного охлаждают, после чего вводят 100 мл соляной кислоты с содержанием 200—210 г HCl в 1 л, и продолжают дестилляцию. По окончании дестилляции общий объем дестиллята достигает 200—250 мл.

Осаждение сернистого германия

К дестилляту для связывания брома прибавляют концентрированный раствор солянокислого гидроксиламина до обесцвечивания и определяют кислотность раствора. Если концентрация кислоты окажется ниже 4—6 *N*, то добавляют нужное количество серной кислоты, если выше, то раствор соответственно разбавляется водой.

Охлажденный раствор насыщают в течение часа предварительно очищенным сероводородом. Насыщенный сероводородом раствор оставляют на ночь в колбе, закрытой резиновой пробкой. На следующий день осадок отфильтровывают через плотный беззольный фильтр. Промывание ведут 5—6N серной кислотой, насыщенной сероводородом, до исчезновения реакции на хлор-ион.

Определение германия

Выделившийся осадок двусернистого германия определяют весовым путем в виде двуокиси. Для этого промытый осадок вместе с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно обугливают нагреванием на на асбестовой сетке. Затем тигель охлаждают, осадок смачивают концентрированной азотной кислотой и избыток кислоты удаляют нагреванием, после чего тигель переносится на треугольник и прокаливается при низкой температуре до озоления остатков фильтра. Прокаленный осадок снова смачивается азотной кислотой и прокаливается в муфельной печи до полного обесцвечивания.

3. Методика спектрального определения германия

При определении германия методом спектрального анализа в качестве источника возбуждения спектра было применено пламя вольтовой дуги между угольными электродами диаметром 6 мм, установленными вертикально. Угольные электроды предварительно очищались прокаливанием на воздухе при температуре 3000° (Русанов и Кострикин, 1940). Прокаленные угли содержали только линии бора

$$\lambda = 2496.8\text{Å}; \quad \lambda = 2497.7\text{Å}.$$

Из большого количества возможных способов введения исследуемого материала в пламя дуги был принят способ, пользующийся наибольшим распространением, — помещение материала в отверстие угольного электрода.

От больших навесок анализируемого материала пришлось отказаться, как не позволяющих получить точные количественные данные. Так даже метод А. К. Русанова, основанный на постепенном внесении навески материала в пламя дуги на полоске бумаги (Русанов и Бодунков, 1940; Русанов, Бодунков и Мовчан, 1941), обладая определенными преимуществами перед различными способами просыпки (Кузьмина, 1937, 1938; Недлер, 1936; Сафонов, 1940), не дает полного выгорания, а потому менее надежен, чем методы, основанные на полном выгорании материала.

Навеска исследуемой золы в количестве 0.015 г отвешивалась на аналитических весах и помещалась в углубление нижнего отрицательного электрода,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

высверленное при помощи сверла. Углубление имело 2.0 мм в диаметре и 6.0 мм в глубину. Размер углубления строго контролировался.

Вольтова дуга питалась постоянным током силой 8 А при напряжении тока 110V. Свет от вольтовой дуги проэктировался с помощью кварцевых линз на щель кварцевого спектрографа фирмы Цейсса. Вольтова дуга проэктировалась на экран, расстояние между концами электродов во время горения дуги поддерживалось неизменным. Прошедший через отверстие экрана свет от пламени вольтовой дуги направлялся кварцевой линзой на щель спектрографа. Фотографирование спектра производилось на фотопластинках ПИКФП чувствительностью 200—600 по ХД.

Проявлялись пластинки проявителем для штриховых снимков следующего состава:

Воды, мл	440
Сернокислого натра, г	30
Гидрохинона, г	6
Бромистого калия, г	2
Едкого калия, г	2

Указанный проявитель позволял получать четкие, не завуалированные спектрограммы.

Присутствие германия определялось на основании появления в спектрограммах наиболее сильных последних линий спектра германия:

$$\lambda = 2651{\cdot}60 \text{ Å}; \lambda = 2651.15 \text{ Å}; \lambda = 3039.08 \text{ Å}.$$

Содержание германия определялось преимущественно по методу внутреннего стандарта. При подборе внутреннего стандарта изучен был характер возбуждения в вольтовой дуге спектральных линий целого ряда элементов. Для этой цели испытуемые элементы применивались к золе угля, содержащей германий, материал спектроскопировался. В качестве внутреннего стандарта исследованы были: платина, палладий, родий, сурьма, кадмий и висмут. Фотографирование спектра производилось на фотопластинку при непрерывном движении кассеты. В зависимости от продолжительности и интенсивности испарения элементов в пламени дуги, на движущейся фотопластинке получались при фотографировании спектральные линии различной длины и интенсивности. Измерение длины линий давало возможность вычислить и сравнить продолжительность испарения отдельных элементов.

Наиболее гомологичными, имеющими более близкий характер возбуждения по отношению к германию, оказались линии висмута, который и был принят в качестве внутреннего стандарта.

При просмотре спектрограмм золы углей исследуемых месторождений висмут в них открыт не был.

Возможность применения платины, на что неоднократно указывалось (Егоров и Калинин, 1940; Зильберминц, Русанов и Кострикин, 1936; Русанов и Кострикин, 1936), была отвергнута. Характер возбуждения линий платины, так же как и других металлов платиновой группы, значительно отличается от линий германия.

Количество висмута, при внесении его в качестве внутреннего стандарта, было установлено соответствующими опытами. Для проведения опытов бралась зола угля с содержанием германия 0.01%. При сравнении линий германия и висмута, удобных для фотометрирования, оказалось:

Германий 3039 08 Å; висмут 3024.65 Å.

При концентрации висмута, равной				0.01%,	линия	висмута	не видна
»	»	»	»	0 03%,	»	»	видна слабо
»	»	»	»	0.1%,	»	»	слабее, чем линия германия
»	»	»	»	0.3%,	интенсивность		линий висмута и германия примерно одинакова

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

На основании проведенных опытов мы признали наиболее подходящей концентрацию висмута 0.2%.

Измерением длины линий германия и висмута при различном содержании их в золах углей установлено было время, необходимое для их полного выгорания, и соответствующая экспозиция. При навеске материала в 15 мг экспозиция была принята в 90 сек.

В качестве стандартов брались естественные золы углей, содержание германия в которых особенно тщательно (с несколькими параллельными) определялось методами химическими. В тех случаях, когда среди естественных зол не удавалось подобрать желаемую концентрацию германия, последний добавлялся к естественным золам в виде спектрально-чистой двуокиси германия, с последующей проверкой приготовленного стандарта.

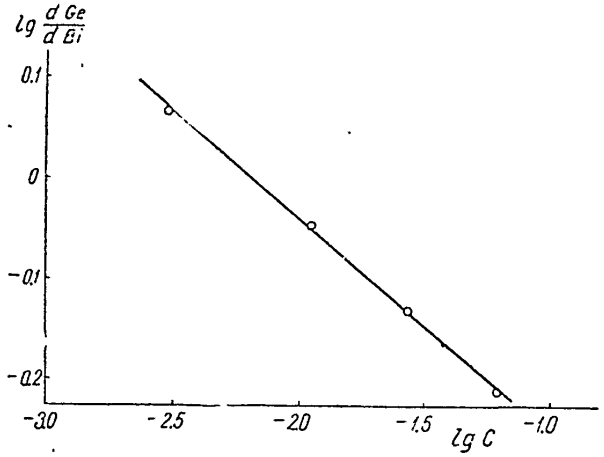


Рис. 1. Кривая для определения германия при концентрации 0.003—0.060% по внутреннему стандарту

Шкала стандартов подобрана с трехкратным изменением в содержании германия. Висмут в количестве 0.2% на металл, что гарантировало от заметной ошибки при возможном появлении следов висмута в золах углей, вносился как в стандарты, так и в анализируемый материал в виде водного раствора азотнокислого висмута. Равномерность распределения внесенного висмута достигалась растиранием предварительно высушенной в термостате золы в агатовой ступке. Следует отметить, что растирание 0.5 г золы требовало около 1 ч. При меньшей продолжительности растирания равномерного распределения висмута не достигалось.

Концентрация германия в золах определялась на основании измерения отношения интенсивности следующих, удобных для фотометрирования, линий:

германий 3039.08 Å; висмут 3024.65 Å.

Фотометрирование спектральных линий производилось микрофотометром Цейсса.

Зависимость относительной интенсивности линий от процентного содержания германия в золе выражается кривыми. На оси абсцисс откладываются логарифмы концентрации германия, на оси ординат — логарифмы отношения отклонения гальванометра $\frac{d\,\mathrm{Ge}}{d\,\mathrm{Bi}}$ для фотометрируемых линий.

Для каждого исследуемого образца золы, так же как и для каждого применяемого стандарта, производилось трехкратное фотографирование спектров.

Каждая спектрограмма фотометрировалась трижды.

Для составления кривых брались средние из измерений трех спектрограмм.

Общий вид кривых при определении различной концентрации германия по внутреннему стандарту представлен на рис. 1 и 2.

Для вычисления средней вероятной ошибки при определении содержания германия по внутреннему стандарту произведена десятикратная съемка исследуемого материала. Результаты промера спектрограмм посредством микрофотометра приведены в табл. 17.

Средняя вероятная ошибка определений по внутреннему стандарту $= \pm 8.0\%$.

Одновременно с определением германия по методу внутреннего стандарта проводились контрольные определения путем сравнения интенсивностей линий германия с интенсивностью фона. Фон фотометрировался в непосредствен-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 17

Вычисление средней вероятной ошибки определений Ge по внутреннему стандарту

Показания микрофотометра		Ge Bi	Отклонение от среднего отношения	Показания микрофотометра		Ge Bi	Отклонение от среднего отношения
Ge	Bi			Ge	Bi		
70	23	3.0435	— 0.1839	132	45	2.9333	— 0.2941
104	32	3.2500	+ 0.0226	92	30	3.0666	— 0.1608
66	20	3.3000	+ 0.0726	68	20	3.4000	+ 0.1726
73	18	4.0555	+ 0.8281	103	30	3.4333	+ 0.2059
71	24	2.9583	— 0.2691	119	42	2.8333	— 0.3941
				Среднее . .		3.2274	± 0.2604

ной близости к линии 3039.08 Å. Содержание германия определялось по графику, построенному описанным выше способом.

Общий вид кривых для определения германия в разной концентрации по фону представлен на рис. 3 и 4.

Для определения средней вероятной ошибки при определении содержания германия по фону произведена восьмикратная съемка исследуемого материала. Результаты промера спектрограмм посредством микрофотометра приведены в табл. 18.

Средняя вероятная ошибка определений по фону = ± 10.6%.

Приведенные опыты подтвердили возможность пользоваться для определения любых концентраций вместо внутреннего стандарта фоном, что, несколько увеличивая вероятную ошибку определений, дает значительную экономию во времени.

Применение метода фона, предложенное С. А. Боровиком (1942), особенно целесообразно для определения малых концентраций, где средняя вероятная ошибка снижается по сравнению с методом внутреннего стандарта.

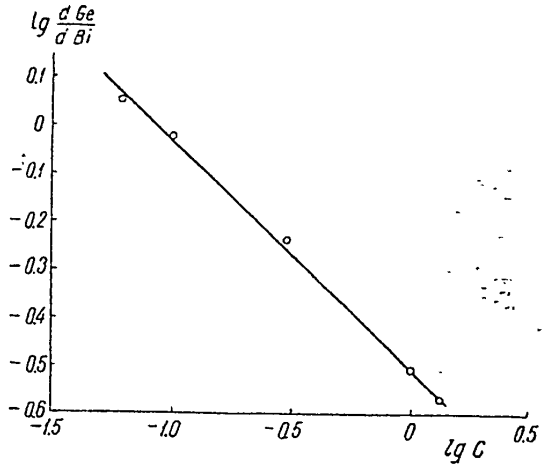


Рис. 2. Кривая для определения германия при концентрации 0.060—1.300% по внутреннему стандарту

Таблица 18

Вычисление средней вероятной ошибки определений Ge по фону

Показания микрофотометра		Отношение Ge / фон	Отклонение от среднего отношения	Показания микрофотометра		Отношение Ge / фон	Отклонение от среднего отношения
Ge	фон			Ge	фон		
77	266	0.2939	— 0.0260	106	298	0.3557	+ 0.0358
90	288	0.3125	— 0.0074	99	264	0.3750	+ 0.0551
69	261	0.2644	— 0.0555	77	268	0.2873	— 0.0326
108	297	0.3636	+ 0.0437	81	264	0.3068	— 0.0131
				Среднее		0.3199	± 0.0336

Как показали работы Н. С. Свентицкого (1939, 1941), хорошие результаты анализа могут быть получены применением вольтовой дуги с активатором,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

питаемым переменным током. Активизированная дуга переменного тока, обладая высокой стабильностью условий возбуждения спектра, позволяет получить соответственно высокую стабильность результатов анализа. Не уступая по точности результатов конденсированной искре, активизированная дуга, согласно С. Л. Мандельштаму (1941), существенно превосходит искру по чувствительности анализа.

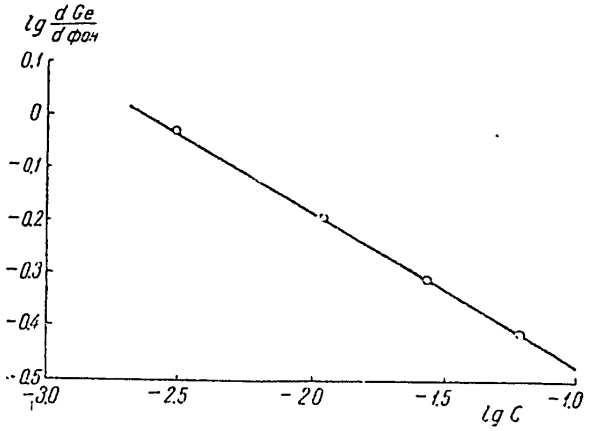


Рис. 3. Кривая для определения германия при концентрации 0.003—0.060% по фону

Недостатком активизированной дуги является более темный фон получаемых спектрограмм. Как показал С. А. Боровик (1945), лучшие результаты получаются при пользовании активизатором линь для зажигания дуги.

Часть аналитических данных нами получена при помощи дуги переменного тока 220 V, зажигаемой при помощи активизатора.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ РАССМОТРЕНИЕ

1. Описание исследуемого материала

Приступая к изучению германия в углях, мы остановились в качестве объектов изучения на крупных месторождениях Урала, Кавказа и Кузбасса, имеющих промышленное значение.

Месторождения Кавказа. Хумаринское каменноугольное месторождение. Нижняя юра (лейас); полосчатые блестящие угли.

Месторождения Урала. Челябинский буроугольный бассейн. Верхний триас (рэт), нижняя юра (лейас); полосчатые угли; Коркинское и Копейское месторождения.

Егоршинский каменноугольный бассейн: Карбон; Антрацит, часто графитизированный; Егоршинское месторождение.

Месторождения Кузнецкого бассейна. Месторождения, главным образом, Ленинское и Киселевское: Верхний карбон, нижняя пермь; полосчатые угли.

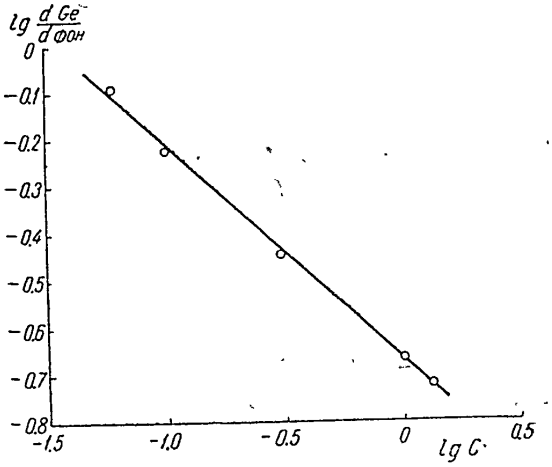


Рис. 4. Кривая для определения германия при концентрации 0.060—1.300% по фону

При опробовании бассейнов Урала и Кавказа мы собрали непосредственно на месторождениях свыше 500 образцов углей и пород. Попутно собраны были образцы отходов, получаемых при переработке углей Урала, а также золы с Каширской и Сталиногорской ГРЭС, работающих на углях Подмосковного бассейна.

Кроме материала, собранного непосредственно на месторождениях, исследованы были средние пробы ряда пластов Кузбасса, а также музейные образцы ряда месторождений.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

2. Описание Хумаринского месторождения

Уже первые определения германия в собранном материале показали весьма сильные колебания как среди отдельных угольных месторождений, так и в их пределах. Значительное обогащение имеет место в углях Хумаринского месторождения (Кавказ), где содержание германия в отдельных образцах доходит до 1% на золу. Угли Урала отличаются пониженным содержанием германия, особенно низко оно в углях Егоршинского месторождения, не превышая 0.001% на золу. Угли Кузнецкого бассейна по содержанию германия занимают промежуточное положение.

Геологическая обстановка и характер углей Хумаринского месторождений показались нам наиболее благоприятными для того, чтобы к вопросу о накоплении германия подойти именно на нем.

Хумаринское каменноугольное месторождение находится в Микояновском районе Карачаевской автономной области. Расположено по обоим берегам реки Кубани. Южная граница проходит через г. Микоян-Шахар, северная отстоит от него в 15 км вниз по реке Кубани. В стороны от Кубани месторождение простирается 6 км на восток и 3 км на запад.

Орографически месторождение приурочено к долине реки Кубани и системе ее боковых глубоких балок, с водоразделами между ними относительной высоты до 200—250 м. Абсолютная отметка реки Кубани — 780 м, максимальная отметка отдельных вершин — 1500 м. Склоны балок весьма круты и часто сопровождаются отвесными обрывами, сложенными массивными песчаниками.

С геологической стороны месторождение является частью значительной площади юрских угленосных отложений Северного Кавказа. Нижнелейасовый возраст этих отложений для Хумаринского месторождения установлен как по флоре (Коникуль, 1867; Криштофович, 1927), так и по трансгрессивно перекрывающему угленосные отложения горизонту, содержащему ааленскую фауну (Агалин, 1929).

Мощность угленосной толщи — около 600 м. В основном угленосная толща Хумары представлена серыми и светлосерыми, средне- и мелкозернистыми песчаниками средней крепости. Часть песчаников залегает в виде массивных, неслоистых пластов до 35 м мощности, выдержанных на большом расстоянии. Вторая группа песчаников залегает в виде тонкослоистых, невыдержанных по мощности и протяженности пластов, чередующихся с такими же пластами песчанистых и глинистых сланцев. Эта серия осадков вмещает в себе пласты и пропластки каменного угля.

Нижняя часть угленосной толщи прорвана изверженными породами, представленными диабазами, порфиритами и кератофирами, залегающими в виде покровов, межпластовых интрузий и даек. Эти породы сопровождаются также своими туфами и туфогенными материалами. Имеет место непосредственный контакт интрузий с угленосной свитой.

В ряде пунктов водные растворы, связанные с излившимися породами, являются рудоносными. Полиметаллические месторождения рудника Эльбруса и его окрестностей, находящихся на берегу реки Кубани, выше Хумаринского месторождения, связаны с интрузией, пока не обнаженной эрозией. Согласно Ф. И. Вольфсону, А. А. Медведюку (1939) гидротермальные растворы, образовавшие месторождение, циркулируя по крупным тектоническим нарушениям должны были подняться из больших глубин. При прохождении мощной толщи пород растворы эти должны были растерять ряд элементов, в частности, серебро.

Район месторождения расположен в центральной части тектонической зоны северного склона Кавказского хребта, горообразовательные движения в которой закончились к началу юры. Последующие орогенические движения отразились на ней главным образом появлением большого количества нарушений, преимущественно сбросов амплитудой от 5 до 150 м, расколовших все месторождение на ряд блоков.

Коэффициент угленосности месторождения, согласно С. И. Левицкому

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

(1940), равен 0.6. Преобладают пласты маломощные. Нижним пределом мощности, при которой выгодна эксплоатация, установлено 0.45 м. Из общего количества 51 слоя рабочими являются только три.

Петрографическая характеристика углей, проведенная А. В. Садковой (1935), показывает, что уголь всех пластов довольно однообразен и сложен двумя ингредиентами: клареном и витреном. Фюзен самостоятельного значения не имеет и залегает мелкими линзочками в кларене. Исключение составляет одна проба, где он найден в ничтожном количестве. Уголь можно отнести к клареновому типу с большим содержанием витрена.

Исходным растительным материалом, как показало изучение микроструктуры угля, были стеблевые части растений. Подчиненную роль играли листья, микроспоры и смола. Стеблевые части подверглись сильному процессу остудневания, в результате часть их превратилась в структурный витрен. Дальнейшее же остудневание тканей в соединении с жизнедеятельностью микроорганизмов повело к частному или полному исчезновению клеточной структуры и образованию бесструктурного витрена и прозрачной гуминовой массы.

Кутикула, судя по форме замкнутых полосок в вертикальном шлифе, принадлежала листьям. Оболочки микроспор и пыльцы в углях обладают хорошей сохранностью. Они встречаются большею частью рассеянно, но иногда наблюдаются и в скоплениях.

Смоляные тела играют заметную роль в образовании угля, что отражается и на внешнем его виде, придавая более сильный смоляной блеск. Смоляные тела, имея различную величину и форму, наблюдаются в структурном витрене, кларене и остатках листьев. В структурном витрене смола выполняет полости клеток, следовательно находится in situ. Такое содержание смолы показывает, что растения, образовавшие уголь, были богаты смолой и принадлежали, вероятно, к хвойным.

Приведенные данные позволяют отнести уголь всех исследованных пластов к гумусовым каменным углям низкой степени углефикации. Гумусовая природа их определяется исходным растительным материалом, из которого угли образовались. Низкая степень углефикации проявляется в смоляном блеске угля, в цвете черты — от бурой до черной, хорошей прозрачности тонких шлифов, хорошей сохранности клеточной структуры стеблевых тканей растений, в желтом цвете кутинизированных форменных элементов и смолы и, наконец, в красно-буром цвете основной гуминовой массы и витрена.

Петрографическое однообразие углей подтверждается и данными элементарного анализа.

3. Новые аналитические данные по германию в углях

Определения германия в углях Хумаринского месторождения сведены в табл. 19.

Кроме углей Хумаринского месторождения были исследованы на германий образцы углей Челябинского и Егоршинского бассейнов, собранные непосредственно в месторождениях, а также образцы и пробы углей различных месторождений, полученные из музеев и учреждений. Из последних следует отметить средние пробы ряда пластов Кузнецкого бассейна.

Результаты сведены в табл. 20.

Исследования золы, собранной на Сталиногорской ГРЭС, Каширской ГРЭС, а также серии отходов, собранной в газогенераторной станции, работающей на угле Челябинского бассейна, сведены в табл. 21.

Каширская и Сталиногорская ГРЭС работают на угле Подмосковного бассейна. Уголь сжигается в виде пылевидного топлива. Отсюда становится понятным низкое, около 0.001%, содержание германия во всех пробах золы, в том числе и в летучей части золы, например, улавливаемой в электрофильтре. Согласно нашим предварительным определениям, угли Подмосковного бассейна характеризуются вообще низким содержанием германия. При сжигании угля в виде пылевидного топлива значительная часть золы, обычно остаю-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 19

Содержание Ge в углях Хумаринского месторождения (в %)

№ образца	Наименование материала	Место взятия образца	Зольность	Содержание Ge на золу
1	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У почвы пласта	16.3	0.005
2	То же	У кровли пласта	10.0	0.004
4	» »	Пропласток в кровле пласта	21.5	0.005
6а	» »	То же	24.2	0.013
8	Линза витрена	У почвы пласта	3.16	0.168
11	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	Пропласток в кровле пласта	8.5	0.099
13	То же	У почвы пласта	3.8	0.024
14	» »	У кровли пласта	6.0	0.015
16	» »	У почвы пласта	6.8	0.004
17	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У кровли пласта	4.3	0.004
18	То же	Пропласток в кровле пласта	9.0	0.148
21	» »	У почвы пласта по границе со сбросом	13.8	0.026
21	» »	То же	18.2	0.008
22	» »	У кровли пласта по границе со сбросом	10.7	0.018
24	Витрен	Пропласток в кровле пласта. У сброса	6.5	0.153
27	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	В 15 см от почвы пласта. У сброса	23.0	0.002
28	То же	У кровли пласта	4.3	0.009
30	» »	У кровли пласта. На сбросе	13.7	0.035
32	Кларено-витрен чистый, без глинистого сланца	Середина пласта	2.5	0.054
35	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У почвы пласта	6.7	0.002
36	То же	Верхняя часть пласта	4.7	0.004
38	» »	Пропласток угля	24.0	0.003
41	» »	В кровле пласта	7.3	0.003
42а	Глинистый сланец	У почвы пласта	85.6	<0.001
43	Кларен. Блестящий, однородный, с отложениями солей по трещинам	Кровля пласта	8.3	0.002
44	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У почвы пласта	4.0	0.004
45	То же	У кровли пласта	3.1	0.011
46	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У почвы пласта	17.3	0.003
46	Витрен	То же	3.3	0.113
48	Кларено-витрен с большим содержанием витрена	У почвы пласта	8.8	0.129
49	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У кровли пласта	6.5	0.011
51	Глинистый сланец	Середина пласта	64.2	<0.001
53	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	Из верхней части пласта	11.6	0.027

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 19 (*Продолжение*)

№ образца	Наименование материала	Место взятия образца	Зольность	Содержание Ge на золу
54	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	Со всего пласта	12.1	0.054
54	То же	То же	16.1	0.009
55	Витрен	» »	3.5	0.588
55	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	» »	34.6	0.003
58	Тоже	У почвы пласта	29.8	0.002
59	Кларено-витрен с преобладанием витрена	У кровли пласта	8.0	0.105
60	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	Середина пласта	5.5	0.030
60	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	Середина пласта	7.6	0.025
61	То же	То же	4.0	0.044
63	» »	У почвы пласта	5.5	0.008
64	» »	У кровли пласта	4.3	0.006
66	» »	Средняя проба пласта	9.2	0.009
67	Кларено-витрен чистый	То же	1.8	0.151
67	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	» »	32.3	0.008
71	То же	У почвы пласта	14.2	<0.001
71	» »	То же	13.2	<0.001
72	» »	У кровли пласта	13.1	<0.001
72	» »	То же	15.7	<0.001
73	» »	Средняя проба пласта	15.5	<0.001
73	» »	То же	18.0	0.004
76	» »	У почвы пласта	8.2	0.013
78	Кларено-витрен с преобладанием витрена	Средняя проба пласта	5.5	0.191
84	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	Со всего пласта	5.1	0.036
86	То же	У кровли пласта	26.0	0.003
88	» »	У почвы пласта	7.5	0.038
89	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У кровли пласта	6.8	0.005
91	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями сланца солей	У почвы пласта	14.2	0.005
92	То же	У кровли пласта	12.3	0.006
93	» »	То же	4.4	0.054
95	» »	У почвы пласта	6.6	0.063
96	» »	У кровли пласта	13.6	0.005
101	» »	Середина пласта	6.8	0.004
102	» »	У кровли пласта	4.0	0.007
107	» »	У почвы пласта	12.5	<0.001
108	» »	У кровли пласта	4.3	0.066
109	» »	У почвы пласта	8.9	0.002
111	» »	У кровли пласта	10.7	0.007
112	» »	У почвы пласта	8.7	0.005
118	» »	У кровли пласта	9.3	0.013
119	» »	У почвы пласта	7.8	0.007
122	» »	То же	7.3	0.006
123	» »	У кровли пласта	6.7	0.027
125	Глинистый сланец	У почвы пласта	65.6	<0.001
126	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У кровли пласта	25.5	<0.001

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 19 *(Продолжение)*

№ образца	Наименование материала	Место взятия образца	Зольность	Содержание Ge на золу
128	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У кровли пласта	13.3	0.003
129	То же	У почвы пласта	13.8	0.035
132	» »	То же	3.7	0.003
140	» »	У кровли пласта	3.8	0.082
145	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	То же	3.3	0.052
153	То же	У почвы пласта	9.2	0.045
153	» »	То же	17.7	0.020
154	» »	У кровли пласта	10.2	0.020
157	Кларено-витрен с преобладанием витрена	То же	5.6	0.157
158	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У почвы пласта	11.1	0.016
159	То же	У кровли пласта	6.6	0.023
160	» »	У почвы пласта	9.8	0.004
160	Витрен чистый	То же	1.4	0.986
162	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	Середина пласта	5.5	0.027
164	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У почвы пласта	4.7	0.013
170	То же	Со всего пласта	4.5	0.012
170	» »	То же	10.7	0.005
171	» »	У почвы пласта	9.5	0.004
183	» »	В 12 м от дайки изверженных пород	12.0	0.008
186	» »	Середина пласта	9.8	0.007
187	» »	У кровли пласта	12.5	0.006
188	» »	У почвы пласта	17.6	0.005
189	» »	Середина пласта	14.7	0.002
190	Витрен	У кровли пласта	2.3	0.815
192	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	У почвы пласта	9.7	0.006
195	То же	У почвы пласта	10.3	0.003
197	» »	То же	29.2	0.001
198	» »	» »	35.2	<0.001
199	Уголь однородный, полуматовый, плотный	Середина пласта	7.3	<0.001
199	То же	То же	5.6	0.006
201	Кларено-витрен чистый	У почвы пласта	6.7	0.074

щаяся в виде шлака, уносится током воздуха и осаждается в различных участках дымохода. При этом летучая часть золы, обычно обогащенная германием, не отлагается обособленно, а смешивается с золой шлаковой.

Следует отметить, что шлаки и зола, собранные из промышленных топок, работающих на Хумаринском угле с весьма высоким, около 0.05 средним содержанием германия, считая на золу, содержали германия около 0.001%, что находится в полном соответствии с данными о низком содержании германия в шлаках из угля Донецкого бассейна (сравн. с табл. 8).

Совершенно иные результаты получены при исследовании отходов газогенераторной станции, работающей на бурых углях Челябинского бассейна.

Столь значительная концентрация германия в отходах, до 0.3%, считая на золу, позволяет рассматривать эти отходы как материал для промышленной добычи германия.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 20

Содержание Ge в углях различных месторождений (в %)

Описание материала	Зольность	Содержание Ge на золу
Кузнецкий бассейн		
Средняя проба пласта		
Ленинский рудник, шахта 1		
Пласт Поленовский	10.7	<0.001
» Максимовский	6.8	0.001
Ленинский рудник, шахта Кирова		
Пласт Толмачевский	6.8	0.003
» Спиртков	13.6	0.001
» Бреевский	22.7	<0.001
» Емельяновский	18.1	<0.001
» Болдыревский	14.0	<0.001
Ленинский рудник, шахта им. 7 ноября		
Пласт Мерекновский	11.8	<0.001
Чертынское месторождение, шахта 1 мая		
Пласт Пятый	12.8	<0.001
Беловское месторождение, шахта «Пионер»		
Пласт Пятый	4.2	0.005
Уголь полублестящий, прокопьевское месторождение, шахта Черная Гора		
Пласт Двойной	4.7	0.010
Уголь полублестящий, Киселевское месторождение, штольня Алтайского Легпрома		
Пласт VIII внутренний	4.6	0.004
Уголь полуматовый плотный	18.9	0.001
Киселевское месторождение, шахта № 3		
Пласт VIII внутренний	18.9	<0.001
Уголь полуматовый зернистый, Киселевское месторождение, штольня Красный Кузбасс № 6		
Пласт II Внутренний	6.1	0.002
Отдельные образцы		
Витрен, Анджеро-Судженский район	1.7	<0.001
Литобиолит, Бердесское месторождение	27.9	<0.001
Челябинский бассейн (Урал)		
Коркинское месторождение		
Кларено-витрен, разрез № 1, гор. 46 м	2.7	0.004
Кларено-витрен с небольшим содержанием фюзена, разрез № 1, гор. 46 м	3.5	<0.001
Типичный образец угля низкой зольности	—	—
Кларено-витрен сильно выветренный, разрез № 2, из купола сильно перемятого угля	5.2	0.001
Кларено-витрен с большим содержанием витрена, разрез № 2, из забоя южн. квершлага	1.3	0.008
Витрен чистый со следами структуры древесины, разрез № 2, из вершины купола	1.5	0.020
Кларено-витрен с небольшим количеством фюзена и тонкими прослойками глинистого сланца, разрез № 1, гор. 35 м	14.4	<0.001
Фюзен с небольшой примесью (5—10%) кларена, разрез № 2, сев. квершлаг	12.2	<0.001
Витрен, разрез № 2, сев. квершлаг	1.7	0.003
Кларено-витрен чистый с большим содержанием витрена, разрез № 2, из купола сильно перемятого угля	1,3	0,004
Кларено-витрен, разрез № 2, вост. квершлаг № 1	4.5	<0.001
Витрен с небольшим количеством глинистого сланца и отложениями солей, разрез № 2, шахта Дренажная	3.0	0.001
Кларено-витрен с небольшой примесью фюзена, образец типичный для углей малозольных, разрез № 1, гор. 40 м	4.5	<0.001
Кларено-витрен, разрез № 2, у западного квершлага № 1	3.5	<0.001
Кларено-витрен с небольшим количеством фюзена и тонкими прослойками глинистого сланца, образец типичный для углей малозольных, разрез № 2, наиболее глубокая часть котловина	4.3	<0.001

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 20 (*Продолжение*)

Описание материала	Зольность	Содержание Ge на золу
Фюзен с небольшим содержанием кларено-витрена, 5—10%, разрез № 1, гор. 35 м	10.6	0.001
Минерализованная древесина с углем, разрез № 1, гор. 35 м	36.9	<0.001
Кларено-витрен с преобладанием витрена, разрез № 2, у начала зап. квершлага № 2	2.8	0.002
Кларено-витрен чистый, без видимых прослоек глинистого сланца, разрез № 1, гор. 35 м	3.8	0.001
Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца, разрез № 1, гор. 35 м	5.2	<0.001
Минерализованная древесина с углем, уголь находится в древесине в виде тонких прослоек мощн. до 2 мм, разрез № 1, гор. 35 м	48.6	<0.001
Кларено-витрен. Взят по контакту с минерализованной древесиной, см. предыдущий образец, разрез № 1, гор. 35 м	3.5	0.001
Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца, разрез № 2, Вост. квершлаг № 1	11.8	<0.001
Фюзен из того же образца, разрез № 2. Вост. квершлаг № 1	9.4	<0.001
Витрен	1.5	0.002
Коркинское месторождение, разрез № 1, гор. 35 м	1.5	0.002
Кларено-витрен с отложениями сульфидов, разрез № 2, у зап. квершлага № 1	3.3	0.001
Кларено-витрен (витрена около 5%) с небольшим количеством фюзена (до 3%) и тонкими, едва заметными невооруженным глазом, прослойками глинистого сланца, образец, типичный для углей малозольных, разрез № 1. гор. 35 м	5.8	<0.001
Конейское месторождение кларено-витрен с большим содержанием витрена, шахта 205	1.7	0.003
Еманжелинское месторождение кларено-витрен, Батуринский участок, скв. № 228, образец с глубины 30 м	6.5	<0.001
Егоршинский бассейн		
Антрацит со следами графитизации, шахта Бурсунка, шурф № 7, пласт VI	27.7	<0.001
Антрацит сильно графитизированный, шахта Бурсунка, гор. 130 м, пласт VI	32 3	<0.001
Углистый сланец, прослойка в антраците, шахта Бурсунка, гор. 130 м, пласт VI	73.9 8.5	<0.001 <0.001
Антрацит слабо графитизированный, шахта им. Кирова, пласт 1		
Антрацит сильно графитизированный, шахта им. Кирова, гор. 110 м, пласт VI	13.2	<0.001
Углистый сланец, прослойка в антраците, шахта им. Кирова, гор. 110 м, пласт VI	70.7	<0.001
Антрацит сильно графитизированный, шахта им. Кирова, гор. 110 м, пласт VIII	29.5	<0.001
Антрацит графитизированный, шахта им. Кирова, гор. 165 м, пласт I	3.5	<0.001
Прочие месторождения		
Дюрен, типичный, споровый, Кизеловский бассейн	9.7	0.001
Полосчатый, представлен главным образом клареном и фюзеном, Караганда	9 1	<0.001
Уголь, напоминающий битум, Южный Урал, р. Терекла	13.7	0.002
Уголь кларенового типа. Сучанское месторождение	4.9	0.001
Уголь кларенового типа, Черемховское месторождение	8.0	0.002
Гагат, Крым, Бешуйское месторождение	0.7	0.001
Балхашит, оз. Балхаш	8.2	<0.001
Витрен с небольшим количеством фюзена и кларена, район Владивостока, река Сучан	6.5	0.001
Уголь кларенового типа, Сахалин, Октябрьская копь	5.2	<0.001
Уголь кларенового типа, Сахалин, Дуйские копи	3.2	0.001
Бумажный уголь, Подмосковный бассейн, Товарково	16.7	0.001
Богхед, Подмосковный бассейн, Бобриковская копь	16.1	<0.001
Богхед, Торбант. Шотландия, Хоэндорф, близ Цвикау в Саксонии	5.4	<0.001
Витрен	1.2	0.300
Фюзен	3.0	<0.001
Витрен (Получен из музея Казанского университета)	2.1	0 001

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 21

Содержание Ge в золах электростанций и продуктах отхода газогенераторной станции (в %)

Название материала	Зольность	Содержание Ge на золу
Каширская ГРЭС		
Проба золы из циклонов котла № 4 . .	~100	<0.001
» мелкой золы из отвала	~100	<0.001
» грубой золы и шлака из отвала	~100	<0.001
Шлак из отвала	~100	<0.000
Сталиногорская ГРЭС		
Проба № 1 из котла № 1	~100	<0.001
Проба № 2 из котла № 4	~100	<0.001
Зола, улавливаемая в электрофильтре .	~100	<0.001
Зола из газохода под экономайзером .	~100	<0.001
Зола из золоотстойника	~100	<0.001
Газогенераторная станция		
Шлак	~100	<0.001
Сажа, угольная пыль, тяжелая смола из форкюллера	18.70	~0.050
Смола из конденсационного горшка . .	2.14	~0.050
Нижний слой из смолохранилища . . .	0.48	~0.100
Верхний слой из смолохранилища . . .	0.02	~0.300

В дальнейшем желательно продолжить исследование продуктов углепереработки, получаемых из угля с более высоким исходным содержанием германия, чем угли Челябинского бассейна, в первую очередь летучую часть золы с газовых заводов. Такое исследование, возможно, позволит найти сырье, еще более богатое германием, чем уже найденное.

4. Обзор гипотез о происхождении германия в углях

В. М. Гольдшмидт в своих более ранних работах (Goldschmidt u. Peters; $1933_{1,2}$) считает, что концентрация германия в углях является результатом адсорбции и восстановления германия, содержащегося в циркулирующих водах.

В более поздних работах (1937) В. М. Гольдшмидт приходит к выводу, что накопление германия связано с жизнедеятельностью древесной растительности.

Согласно В. М. Гольдшмидту, содержание германия в угле связано большей частью с самим углем, и только в незначительной части с примешанным сланцем. Чем ниже общее количество золы, тем выше содержание германия в золе. Анализ нескольких проб различной зольности, взятых из одного пласта, дал следующие результаты, см. табл. 22.

Таблица 22

Сопоставление зольности угля с содержанием GeO_2 (по Гольдшмидту и Петерсу)

Золы углей из одного пласта Силезии	Содержание GeO_2 в % на золу (рентген)
Проба с 1.6% золы . . .	0.2
» » 3.6% » . . .	0.1
» » 8.8% » . . .	0.01
» » 14.1% » . . .	0.01
» » 27.5% » . . .	0.001—0.01

Таблица 23

Сопоставление зольности угля с содержанием германия (по Зильберминцу, Русанову и Кострикину, 1936)

Содержание Ge на золу, %	Число определений	Пределы содержания золы, %	Средний % золы
0.1—1	11	1.40—5.36	2.97
0.01—0.1	42	1.01—25.15	4.95
< 0.01	62	0.66—27.00	5.34
0	78	0.92—28.70	5.70

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

В. А. Зильберминц, А. К. Русанов и В. М. Кострыкин своими исследованиями, главным образом углей Донецкого бассейна, подтверждают вывод В. М. Гольдшмидта о концентрации германия в углях малозольных, см. табл. 23.

Первоисточником концентрации германия в углях Донбасса, согласно В. А. Зильберминцу, А. К. Русанову и В. М. Кострикину (1936), являются водные растворы, связанные с эффузивными породами, широко развитыми в районе Донецкого бассейна.

Используя указание В. М. Гольдшмидта о концентрации германия в цинковых обманках, образовавшихся из холодных растворов, указанные авторы объясняют накопление германия наличием вод, циркулирующих в угольных пластах и характером распределения сульфидных минералов в разных частях пластов. Режимом циркулирующих вод объясняется также повышенное количество германия в нижней части угольных пластов по сравнению с верхней частью, наблюдаемое авторами в ряде случаев.

Концентрацию германия в углях Донбасса В. А. Зильберминц и соавторы пытаются объяснить также и тектоникой бассейна, считая что области мелкой складчатости в краевых частях бассейна отличаются максимальным содержанием германия, область же главной антиклинали (центральный район) — минимальным.

Неравномерное распределение германия в угольных пластах В. А. Зильберминц и соавторы объясняют существованием каких-то местных условий, влияющих в определенном направлении на процесс накопления германия, в то же время ничего не говоря об этих условиях. Этим самым вопрос о неравномерном распределении германия в углях они оставляют открытым.

Пытаясь по внешним признакам выделить угли, богатые германием, В. А. Зильберминц, А. К. Русанов и В. М. Кострикин считают, что характерные морфологические признаки можно наблюдать только у уральских углей, представляющих кларено-витреновые образования, часто сохраняющие структуру карбонизированной древесины. Донецкие же и Хумаринские угли, по данным этих авторов, представляют обычный тип углей, содержащих частицы различных структурных разностей.

Приводя ряд причин, каждая из которых могла повести к накоплению германия в углях, и не отдавая предпочтения ни одной из них, В. А. Зильберминц и соавторы тем самым не дают гипотезы о происхождении германия в углях.

В. М. Кострикин накопление германия в углях объясняет (1939), согласно В. М. Гольдшмидту, концентрацией в процессе жизнедеятельности растений, а также адсорбцией углем в процессе углефикации. Наиболее высокое содержание германия В. М. Кострикин считает характерным, согласно Гольдшмидту, для углей малозольных.

А. И. Егоров и С. К. Калинин накопление германия связывают с геологическим возрастом углей, считая что наибольшая концентрация германия характерна для мезозойских углей Казахстана. Ссылаясь на указание В. А. Зильберминца, А. К. Русанова и В. М. Кострикина, они подтверждают накопление германия в углях клареновых и витреновых. Наиболее высокая концентрация отмечается для углей, состоящих из целых растительных фрагментов, для лигнитов.

Происхождение германия в угле Егоров и Калинин объясняют абсорбцией германия углем из вмещающих пород и из циркулирующих в них растворов

5. Новые данные о распределении германия в углях

Проведенная работа позволяет сделать ряд выводов о характере накопления и распределения в углях германия.

Содержание германия является различным для углей разных угольных бассейнов и месторождений. В пределах отдельных угольных бассейнов и месторождений содержание германия сильно изменяется по отдельным пластам,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

по падению и простиранию пластов. В ряде случаев германием обогащены угли целых районов; гораздо чаще образцы углей, взятые на близком расстоянии, дают разное содержание германия.

Для выяснения колебаний содержания германия при однородном угле в пределах одного штуфа, мы провели ряд определений в одном образце. Для такого опыта был выбран образец наиболее однородного угля Хумаринского месторождения. Уголь являлся совершенно однородным, настолько плотным, что принимал шлифовку, внешним видом напоминал сапропелит. Согласно определению, любезно выполненному по нашей просьбе С. Н. Наумовой, он принадлежал к типу углей гумусовых, см. табл. 24.

Таблица 24

Содержание Ge в различных участках одного образца угля (в %)

№ определения	Ge на золу	№ определения	Ge на золу
1	0.008	5	0.004
2	0.004	6	0.003
3	0.005	7	0.005
4	0.007	8	0.008

Проведенный опыт показал, что даже во внешне однородном угле содержание германия в пределах одного образца колеблется более, чем вдвое. Тем большее различие должны были показать угли полосчатые, сложенные различными ингредиентами.

До настоящего времени все исследования редких элементов в углях, в том числе и германия, проводились без учета петрографического состава углей. В. М. Гольдшмидт указал, что концентрация германия характерна для углей малозольных, как кларено-витрены. Это указание Гольдшмидта было в дальнейшем повторено и другими авторами.

Исследование хумаринских углей, состоящих, в основном, из полос кларена, чередующихся с тонкими, часто едва заметными невооруженным глазом, полосами углистого и глинистого сланца и линзами витрена, проведенное с учетом петрографического строения угля, дало прекрасный материал для проверки этого положения Гольдшмидта.

Уже беглый просмотр результатов анализов хумаринских углей, табл. 19, показывает, что концентрация германия отнюдь не приурочена к кларено-витренам. Концентрация германия приурочена к петрографической разности угля, к витрену. В то же время корреляции между содержанием германия и зольностью угля не наблюдается, что можно демонстрировать табл. 25.

Происхождение отдельных ингредиентов угля, кларена и витрена, трактуется с одной стороны как результат различной длительности процессов микробиологического разложения однородного растительного материала, и с другой — как результат различия в исходном материале.

Первая точка зрения наиболее ярко была выражена Д. Уайтом, подчеркнувшим роль воды в образовании углей из торфяных болот (1933). Витрен образуется, согласно Д. Уайту, при быстром отложении растительного материала под водой без предварительного долгого периода разложения микроорганизмами. Это имеет место в застойных водоемах, где вода скоро делается токсичной и разложение не успевает зайти далеко.

Ряд тканей подвергается выборочной импрегнации гуминовым веществом из окружающей среды, где они находятся в рассеянном состоянии.

При наличии аэрации водной оболочки токсичность воды уменьшается, менее стойкие растительные элементы подвергаются разложению, создается обстановка, благоприятная для образования кларена.

Однако те же результаты, согласно Ю. А. Жемчужникову (1935), могут

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 25

Зависимость содержания Ge от петрографического строения угля

№ образца	Тип угля	Зольность, %	Содержание Ge на золу, %	Относ. содерж. золы в различных участках одного обр.	Обратное отношение содерж. Ge в различных участках одного обр.
21	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	18.2	0.008	1.3	3.25
21	То же	13.8	0.026		
	Содержит большое количество витрена				
46	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	17.3	0.003	5.2	37.7
46	Витрен	3.3	0.113		
54	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	16.1	0.009	1.3	6.0
54	То же	—	—		
	Содержит большое количество витрена	12.1	0.054		
55	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	34.6	0.003	9.9	196.0
55	Витрен	3.5	0.588		
160	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	9.8	0.004	7.0	246.5
160	Витрен чистый	1.4	0.986		

быть получены и от неравномерности накопления и различий в исходном материале. Там, где на дно низинного болота падают и сразу же отлагаются на месте крупные обломки древесины и особенно коры среди мелкого аттритового материала, образуется полосчатый уголь. Он характеризуется наличием сравнительно крупных линз витрена и мелкого аттрита, превращающегося в зависимости от условий разложения частью в кларен, частью в фюзен.

Там, где скопляются более или менее богатые паренхимой травянистые растения, скорее образуется кларен.

Нам представляется, что витрены различных угольных месторождений могли образоваться различными путями, чем и объясняется различие содержания в них германия, на чем дальше мы остановимся подробнее.

При сравнении витренов и кларено-витренов, взятых из одного и того же образца, концентрация германия в витренах во всех случаях проявляется более резко, чем падение зольности. В то время, как отношение зольности кларено-витренов и витренов выражается единицами, отношение содержания германия в них выражается десятками и сотнями (образцы 46, 55, 160, табл. 25).

В кларено-витренах с различным содержанием витрена отношение содержания германия тоже всегда выше отношения зольности, соответствуя относительному содержанию витрена (образцы 21 и 54, табл. 25).

При сравнении даже загрязненных и соответственно высокозольных образцов витрена с другими компонентами угля одинаковой или даже меньшей зольности, содержание германия в витрене всегда оказывается значительно выше, что можно демонстрировать табл. 26.

В полосчатых углях Хумаринского месторождения концентрация германия в витрене особенно наглядна. В качестве примера можно привести послойный анализ одного образца, см. табл. 27.

При весьма высокой концентрации германия в витрене, около 1% на золу (максимальная, отмеченная для углей В. М. Гольдшмидтом, составляет 1.1%, при определении рентгено-спектральным методом), средняя проба образца содержит всего лишь 0.010% германия. Изменение содержания германия не

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 26

Сопоставление зольности и содержания Ge в витренах и кларено-витренах (в %)

№ образца	Тип угля	Зольность	Ge на золу
17	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	4.3	0.094
24	Витрен	6.5	0.153
8	Линза витрена	3.16	0.168
32	Кларено-витрен чистый	2.5	0.054
45	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	3.1	0.011
46	Витрен	3.3	0.113
55	То же	3.5	0.588
67	Кларено-витрен чистый	1.8	0.051
132	Кларено-витрен с тонкими прослойками глинистого сланца и отложениями солей	3.7	0.003
190	Витрен	2.3	0.815

Таблица 27

Послойный анализ образца угля Хумаринского месторождения (в %)

№ п/п.	Название материала	Зольность	Содержание Ge на золу
1	Витрен чистый	1.44	0.986
2	Витрен с тонкими прослойками глинистого сланца	16.1	0.007
3	Прослойка глинистого сланца мощностью 2 мм с включениями витрена	67.6	0.005
4	Прослойка углистого сланца мощн. 1 мм	40.8	0.002
5	Средняя проба образца	15.5	0.010

соответствует изменению зольности компонентов угля; так при увеличении зольности в 10 раз содержание германия уменьшается в 100 раз (табл. 27, № 1 и 5).

Концентрация германия находится в прямой зависимости от содержания витрена. Следует отметить, что углистый сланец содержит значительно меньше германия, чем более зольный глинистый сланец с мелкими, едва заметными невооруженным глазом, включениями витрена.

Новые данные, полученные о характере распределения германия в углях,— концентрация германия во всех случаях в витрене с одной стороны, но разная степень концентрации для витренов различных месторождений — с другой, позволяют вернуться к вопросу об источниках концентрации германия в углях.

Обогащение германием угольных бассейнов и месторождений не связано с их геологическим возрастом. Так, например, в противоположность Донбассу и Хумаринскому месторождению, обогащенным германием, близкие им по возрасту Егоршинский и Челябинский угольные бассейны бедны германием. Следовательно, условия, благоприятные для накопления германия, в каждую геологическую эпоху для отдельных бассейнов и месторождений были различны.

Зависимость концентрации германия от тектоники бассейна, намечаемая В. А. Зильберминцем и др. для Донбасса, не находит подтверждения на примере Кузбасса, что заставляет отнестись к ней с большой осторожностью.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Так же мало вероятным кажется накопление германия в углях из циркулирующих растворов или вмещающих пород. При поступлении германия из водных растворов наиболее интенсивное накопление должно было иметь место не в витрене, а в фюзене, обладающем наибольшей сорбирующей способностью, что в действительности не наблюдается. Район Хумаринского месторождения дает полную возможность во всей мере оценить роль растворов, циркуляция которых была значительно облегчена наличием большого количества тектонических нарушений. Концентрация германия, связанная с циркуляцией водных растворов, отмечена не была.

Гипотеза о накоплении германия в связи с образованием сульфидных минералов, выдвинутая В. А. Зильберминцем и др., не была подтверждена ими экспериментально. Наличие сульфидных минералов в углях Хумаринского месторождения дало прекрасный материал для ее проверки. Сульфидные минералы имеют здесь весьма широкое распространение, встречаясь преимущественно в виде тонких пленок и мелких конкреций по трещинам в витрене и кларене.

Несколько образцов сульфидных минералов было подвергнуто нами качественному анализу на все элементы методом спектрального анализа, при котором о количестве элемента можно судить по интенсивности спектральных линий. Результаты приведены в табл. 28.

Таблица 28

Спектроскопическое исследование сульфидов из углей Хумаринского месторождения

№ обр.	Si	Mg	Mn	Al	Ti	Ca	Fe	Cu	Ag	Zn	Ge
1	оч сильн.	нет	нет	слаб.	нет	нет	нет	сильн.	оч. сильн.	оч. сильн.	нет
2	сильн.	слаб.	нет	сильн.	нет	оч. слаб.	оч сильн.	оч. слаб.	нет	нет	нет
3	оч сильн.	оч. сильн.	средн.	оч сильн.	средн.	слаб	оч. сильн.	слаб.	оч. слаб	средн.	нет

Проведенный анализ показал, что минералы эти являются сульфидами железа, меди, цинка и серебра. Во всех них, включая сульфиды цинка, присутствие германия не обнаружено, что говорит о содержании его не выше 0.001%. Следовательно в сульфидах, отложившихся в угольных пластах, концентрации германия не происходит.

Образец сульфидов № 1, табл. 28, взят из образца угля, послойный анализ которого приведен в табл. 26. В то время как в сульфиде цинка и серебра содержание германия не достигает 0.001%, в витрене из того же образца оно составляет 0.986%.

Точно так же не выдержало проверки указание В. А. Зильберминца и соавторов на обогащение германием ископаемой древесины в результате сорбции из циркулирующих водных растворов.

Коркинское месторождение Челябинского угольного бассейна, в котором ископаемая минерализованная древесина распространена крайне широко, встречаясь от небольших обломков до хорошо сохранившихся корней деревьев, служивших демонстрационным материалом для экскурсий XVII сессии Международного геологического конгресса, дало прекрасный материал для проверки данного указания.

Все без исключения образцы минерализованной древесины показали содержание германия менее 0.001%. В то же время кларено-витрен, взятый по контакту с минерализованной древесиной, содержал вполне измеримое количество германия, см. образцы № 36, 37 табл. 20.

Несколько подробнее следует остановиться на взглядах В. М. Гольдшмидта,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

который представляет себе процесс накопления германия в углях связанным с жизнедеятельностью растений, преимущественно в условиях леса.

«Почвенные растворы растворяют неорганические вещества подпочвы в зависимости от их растворимости, так как нормально мы имеем лишь небольшое количество растворителя по сравнению с массой минерального вещества. Такие растворы проникают в организм растения через его корни и в местах наиболее сильного испарения, особенно в листьях, отлагается большая часть минерального вещества. Опавшие листья скопляются на поверхности почвы и, разлагаясь, превращаются в гуминовое вещество» (Гольдшмидт, 1937). Отсюда В. М. Гольдшмидт делает вывод о том, что угли, богатые германием, могли образоваться из ископаемых гумусовых почв.

Свою теорию В. М. Гольдшмидт подкрепляет ссылкой на опыты Гельмана и Брюнгера (1932), которые обнаружили концентрацию германия в растениях, произраставших на почве с искусственно внесенным германием, а также собственными анализами, см. таб 29.

Таблица 29

Концентрация GeO_2 (в %) в процессе образования дубового и березового гумуса (по Гольдшмидту, 1937)

Название материала	GeO_2 на золу
Минеральная почва (песок)	0.0005
Зола свежих дубовых листьев	0.0005
Зола дубового гумуса	0.007
Зола березового гумуса	0.007

Теория В. М. Гольдшмидта, являясь на первый взгляд весьма заманчивой, не может в то же время, объяснить ряда наблюдаемых фактов.

Среднее содержание германия в золах углей, обогащенных данным элементом, составляет, по В. М. Гольдшмидту, 0.05% (1937). Образование углей с концентрацией германия, в 100 раз превышающей содержание в исходном растительном материале, не может быть объяснено относительным обогащением в процессе разложения; процессов, ведущих к такому обогащению, мы не знаем.

О концентрации германия в процессе разложения исходного растительного материала Гольдшмидт судит по одной лишь цифре, см. табл. 29. Для проверки его данных мы провели определения германия в лесной подстилке и растительном материале, слагающем эту подстилку,— зеленых листьях смешанного леса, желтых листьях тех же пород в травянистом покрове. Во всем этом материале германий был обнаружен в количестве $<0.001\%$, концентрация его не обнаружена. Точно так же не обнаружена она и в золе торфа из пойменного болота, см. табл. 30.

Таблица 30

Содержание Ge в растительном материале (в %)

Название материала	Зольность	Ge на золу
Торф, р. Казанка, Борисоглебское болото, верхний слой	16.7	<0.001
Торф, р. Казанка, глуб. 1 м	17.2	<0.001
Торф, р. Казанка, глуб. 2 м	27.0	<0.001
Торф, р. Казанка, Кизическое болото, верхний слой	19.0	<0.001
Торф, р. Казанка, Кизическое болото, глуб. 2 м	13.1	<0.001
Зеленые листья смешанного леса. Казань	8.6	<0.001
Желтые листья смешанного леса. »	14.4	<0.001
Лесная подстилка смешанного леса. »	74.6	<0.001
Травянистый покров	21.1	<0.001

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

При определении германия в углях чувствительность метода спектрального анализа 0.001% являлась вполне достаточной. Для определения германия в растительном материале она должна быть повышена. Работа в этом направлении нами ведется. Содержание германия в материале, приведенном в табл. 30, составляет, ориентировочно, около 0.0005%.

V. ВЫВОДЫ

Накопление германия, протекающее неравномерно для различных ингредиентов угля, позволяет проследить пути его проникновения. Концентрация германия в витрене, обладающем наименьшей сорбционной способностью, исключает возможность сорбции из растворов уже образовавшимся материалом. В то же время в процессе своего образования витрен прошел стадию наиболее полной гелефикации исходного растительного материала, в период которой сорбция германия очевидно и имела место.

Характер ископаемых углей в значительной мере определяется наличием водной среды в местах отложения исходного растительного материала.

Биохимическое разрушение растительного материала, накопившегося в сухом месте, вело, согласно Г. Л. Стадникову (1937), к образованию скоплений рыхлых, не набухших гуминовых кислот. Миграция германия в них была сильно затруднена или даже совершенно невозможна.

Накопление и разложение растительного материала, протекавшее в водной среде, вело к набуханию гуминовых кислот в первых стадиях углеобразования. Чем больше набухали гуминовые кислоты в первых стадиях углеобразования, тем легче протекала в них миграция германия, тем полнее были процессы гелефикации, могущие привести к сорбции германия гелем гумусовых кислот.

Разложением в водной среде может быть объяснено и повышенное содержание германия в лигнитах, являющихся продуктом сильно гелефицированной древесины.

Нам представляется, что концентрация германия в углях обязана своим происхождением захвату германия гелем гумусовых кислот из водных растворов в период разложения исходного растительного материала. Участки такого материала, прошедшие стадию наиболее полной гелефикации; при дальнейшем уплотнении явились материалом для образования витрена.

Разная степень концентрации германия для витренов различных угольных месторождений объясняется, вероятно, различным количеством растворов, служащих средой при образовании углей, а также продолжительностью соприкосновения геля гумусовых кислот с окружающими растворами.

Образование витренов с более высоким содержанием германия связано, повидимому, с более медленным накоплением и разложением исходного растительного материала, в процессе которого германий захватывался из растворов гелем гумусовых кислот.

Обогащение углей одновременно с германием целым рядом редких элементов приводится В. М. Гольдшмидтом в качестве довода за накопление этих элементов в процессе жизнедеятельности растений. Это утверждение кажется нам недостаточно обоснованным. Так например, накопление в углях мышьяка, согласно указаниям самого же Гольдшмидта, сопутствующее накоплению германия, должно происходить одновременно с накоплением последнего, имея источником те же водные растворы.

На основании высказанных соображений можно предположить, что угли гумусовые должны содержать германия больше, чем угли сапропелевые. Из углей гумусовых, при прочих равных условиях, аллохтонные должны быть более богаты, чем автохтонные.

Не исключена возможность, что при образовании витренов, обогащенных германием, некоторое влияние имела более высокая концентрация германия в водных растворах, служивших средой при образовании углей. Источником такой концентрации могли явиться растворы, связанные с эффузивными по-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

родами. А поскольку эффузии бывают, обычно, приурочены к зонам тектонических нарушений, то концентрация германия в углях может находиться в довольно сложной связи с тектоникой района, а витрены угольных бассейнов геосинклинального типа будут содержать германия больше, чем витрены бассейнов типа платформенного.

Нам представляется, что основная масса германия поступила в витрены углей из весьма разбавленных растворов обычного типа, и роль растворов, обогащенных германием, переоценивать не следует.

До настоящего времени все исследования редких элементов в углях проводились без учета петрографического строения углей. Обычно для анализа бралась средняя проба образца, в то время как соотношение отдельных ингредиентов, слагающих угли сложные, для каждого образца было случайным и не отражало истинного соотношения во всем угольном пласте.

Применяя приведенную схему накопления германия в углях для объяснения колебаний в его содержании по западной части Донецкого бассейна, изученной В. А. Зильберминцем, можно сделать вывод, что различие в содержании германия, наблюдаемое для центральных районов, приуроченных к куполу главного антиклинала с одной стороны, и зонам мелкой складчатости, приуроченным к крыльям антиклинала, с другой, можно объяснить или различным содержанием витрена в углях сравниваемых районов, или различным содержанием германия в витренах.

Следует пожелать, чтобы все последующие исследования редких элементов в углях были связаны с изучением петрографии углей и проводились с учетом ингредиентов, слагающих угли.

ЛИТЕРАТУРА

Абрамов Ф. П. и Русанов А. К. Сов. геол. 1938, № 5.
Аганин Г. П. Изв. Геол. ком. 1929, 48, № 4.
Алимарин И. П. и Алексеева О. А. Прикл. хим. 1939, 12, вып. 12.
Алимарин И. П. и Иванов-Эмин Б. П. Прикл. хим. 1934, 7.
Алимарин И. П. и Иванов-Эмин Б. П. Прикл. хим. 1936, 9, вып. 6.
Алимарин И. П. и Иванов-Эмин Б. П. Прикл. хим. 1940, 13, вып. 6.
Алимарин И. П. и Иванов-Эмин Б. П., Медведева О. А. и Яновская Г. Я. Завод. лабор. 1940, 9, вып. 3.
Боровик С. А. ДАН СССР. 1942, 36, № 6.
Боровик С. А. АН СССР. 1945, 9, № 6.
Боровик С. А. и Калинин С. К. Сов. геол. 1939, 9, № 4—5.
Buchanan G. H. J. Ind. Eng. Chem. 1917, 9, 661.
Садкова А. В. Петрографическая характеристика угольных проб Хумаринского месторождения. Рукопись. ЦНИГРИ. 1935.
Сафонов С. И. Завод. лабор. 1940, 2.
Cooke W. Ternent. Transaction of the Royal Society of South Australia. 1938, 62, 2.
Coose S. The Analyst. 1936, 59, 462, 747.
Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. Изд. АН СССР. 1937.
Степанов П. И. и Миронов С. И. Геология месторождений каустобиолитов. ОНТИ. 1937.
Свентицкий И. С. Завод. лабор. 1939, 4—5.
Свентицкий И. С. Изв. АН СССР, сер. физич., 1941, № 3.
Сыромомский В. С. Рассеянные редкие элементы в сульфидных рудах Урала. АН СССР, 1940, рукопись.
Davies G. a. Morgan. G. The Analyst. 1938, 63, 388.
Dennis L. a. Papish J. J. Amer. Chem. Soc. 1932, 43, 2131.
Егоров А. И. и Калинин С. К. ДАН СССР. 1940, 26, № 9.
Fuchs Walter. Ind. Eng. Chem. 1935, 27, 9.
Geilmann W. u. Brünger K. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. 1932.
Geilmann W. u. Brünger K. Zs. Anorg. Chem. 1931, 312. Biochem. Zs. 1935, 275, 375.
Жемчужников Ю. А. Общая геология каустобиолитов. 1935.
Goldschmidt, V. M. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. 1930, 1—4.
Goldschmidt V. M. J. Chem. Soc. 1937. Apr., 655—673.
Goldschmidt V. M. u. Peters Cl. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. 1933, 371.
Howarth W. Geol. Magaz. 1928, 65, 517.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Iensch E. Chem. Ind. 1887, 10, 54.
Jorissen A. Ann. Soc. Géol. Belg. 1985—1896, 23, 101.
Lessing R Fuel in science a. practice. 1926.
Костриикин В. М. 1. ЖПрикл. Хим. 1939, 12, № 10.
Костриикин В М. 2. К вопросу распространения германия в углях Урала. ВИМС, 1939, рукопись.
Кошкуль Ф. Г. Горн. журн. 1867, ч. II.
Кристофович А. Н. Над. Геол. ком. 1927, 45, № 5.
Кузьмина В. Н. Завод. лабор. 1937, № 5.
Кузьмина В. Н. Завод. лабор. 1938, № 5.
Lessing R. Fuel in science a. practice. 1926.
Левицкий С. Н. Угли местного значения. Сборник. Гостоптехиздат, 1940.
Lundin H. Trans. Electrochem. Soc. 1933, 42, 149.
Мандельштам С. Л. Завод. лабор. 1941, № 6.
Mannkopf R. u. Peters Cl. Zs. f. Phys. 1931, 70, 444.
Morgan G. J. Chem. Soc. London. 1935, 554—570.
Morgan G. Chem. Zs. 1936, I, 298.
Morgan G. a. Davies G. I. Chemistry a. Industry. 1937. August, 7, 717—721.
Morgan G. a. Davies G. 2. The Fuel Economist. 1937, vol. XIII, № 146.
Недлер В. В Завод лабор. 1936, № 12.
North, F. a. Howarth W. S. W. Inst. Eng. Proceeding. 1929. 44, 325.
Papish J., Brewer F. M. a. Holt D. M. J. Amer. Chem. Soc. 1927, 49, 3028.
Papish J. Economic Geology. 1928, 23, 660.
Papish J. Economic Geology. 1929. 24, 470.
Полуэктов Н. С. Завод. лабор. 1936, № 1.
Ramage H. Nature. 1927, 119, № 3004, 783.
Русанов А. К. и Алексеева В. М. Завод. лабор. 1941, № 1, 2.
Русанов А. К. и Бодуников Б. П. Завод. лабор. 1940, № 2.
Русанов А. К., Бодуников Б. П. и Мовчан О. Ф. Завод. лабор. 1941, № 2.
Русанов А. К. и Костриикин В. М. Прикл. хим. 1936, № 12.
Русанов А. К. и Костриикин В. М. Завод. лабор. 1940, № 9.
Зильберминц В. А. Мин. сырье. 1936, № 6.
Зильберминц В. А., Русанов А. К. и Костриикин В. М. Пятидесятилетие научной и педагогической деятельности акад. В. И. Вернадского (сб. научн. работ, 1936).
Tchakirian A. C. R. 1928, 187, 229.
Wada J. a. Kato. Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res Tokyo. 1925, 3, 225.
White, D. Economis Geology, 1933, № 7
Вольфсон Ф. И. и Медведюк А. А. Сов. геол. 1939, 9, № 1.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VIII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VIII

Т. А. ГЛЕБОВИЧ

БОР В МОРЕ

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

I. Введение 227
II. Аналитические методы определения малых количеств бора 227
III. История нахождения бора в морской воде 235
IV. История нахождения бора в морских организмах 237
V. Экспериментальные данные 238
1. Бор в воде морей 238
2. Бор в больших соленых озерах (Каспийском, Аральском морях и др.) . 239
3. Бор в морских растениях 241
4. Бор в морских животных 245
VI. Обмен между морем и сушей 248
VII. Выводы 249

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования, связанные с изучением распространения бора в породах, водах, организмах, значительно возросли за последние годы. Причиной этого является: 1) открытие важной физиологической роли бора в растениях, 2) заметная концентрация бора в морской воде, влияющая на солевое равновесие, и 3) попытки выяснения происхождения бора в пластовых минеральных водах, генезиса борных месторождений и другие вопросы геохимии. Постоянное нахождение бора в организмах ныне стало общеизвестно, особенно после исследований Bertrand и Agulhon (1912—1913) и многих других (см. библиографию) и особенно после установления специфического влияния бора на прорастание пыльцы и влияния на углеводный обмен растений.

Влияние борных соединений на карбонат-бикарбонатное равновесие в морской воде изучил Buch (1933) и многие другие. Что касается геохимических вопросов — распределения и миграции бора в морской воде — этот вопрос был предметом рассмотрения В. И. Вернадским, А. П. Виноградовым и Гольдшмидтом.

Однако отдельные исследователи, занятые изучением распределения бора в море, как правило, касались лишь какой-либо одной стороны содержания бора в воде моря, или в илах, или в морских организмах. Поэтому более или менее полной картины перемещения бора в толще морской воды с ее населением и илами дна моря не было дано. Данные, полученные в этом отношении, в общем не многочисленные, относятся к разным временам и по методическим соображениям часто не могут быть сравнимы.

Мы попытались, сколько могли, восполнить этот пробел, одновременно изучив распределение бора в воде моря, морских организмах и илах моря, и представив пути его концентрации и рассеяния в море. Наши исследования ограничивались возможностью получения морского материала. Материалом для исследований послужили морские сборы, ведущиеся регулярно Биогеохимической лабораторией АН СССР, главным образом, в Баренцовом и Черном морях.

II. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ БОРА

В настоящее время существует обширная литература по методам определения бора, точнее, борной кислоты, на основании которой все количественные аналитические методы могут быть условно разбиты на шесть групп:

1. Весовые методы мало чувствительные и не позволяющие определять малые количества бора (порядка 10^{-5}% B).

2. Колориметрические, например, с куркумой (метод Бертрана и Агулона), которые позволяют определять от $1 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мг B в абсолютных количествах. Этот метод, однако, как показал ряд авторов, несмотря на возможность качественного открытия очень малых количеств, не может быть применим для количественных микроопределений в виду его малой точности: ошибки могут достигать 40%.

3. Определение малых количеств бора по интенсивности окрашивания пла-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

мени в зеленый цвет борно-этиловым эфиром дает возможность определять бор до $2 \cdot 10^{-6}$ г. Ряд веществ влияет на зеленую окраску (щелочные, щелочноземельные металлы, медь), поэтому необходимо их удаление, что сложно.

4. Спектроскопический метод, который обычно употребляется, показывает только порядок содержания бора (от $3 \cdot 10^{-1}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$%, по весу минеральной соли), не разработан и ошибки достигают 100%.

5. Метод электрометрического титрования дает возможность определять абсолютные количества бора от $1 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ г.

6. Объемные методы дают возможность определять малые количества бора до $3 \cdot 10^{-5}$ и до $2 \cdot 10^{-5}$ г и вправе считаться микрообъемными методами. Эти методы нашли большое применение в практике нашей Лаборатории и других, как количественные микрометоды для определения малых количеств бора в растительном материале, в почвах, в природных водах и водных вытяжках из почв.

Ввиду этого мы считали наиболее целесообразным остановиться на микрообъемном методе определения малых количеств бора.

1. Объемный метод определения малых количеств бора (борной кислоты)

В аналитической химии и особенно для объемных микроопределений бора пользуются способностью борной кислоты образовывать с органическими гидроокисными соединениями (глицерином, маннитом, инвертированным сахаром, глюкозой, фруктозой) более сильные комплексные кислоты, которые могут быть точно количественно оттитрованы щелочью. Так, например, по Тредвелу и Вейсс, константы диссоциации комплексной маннито-борной кислоты равняются $6.3 \cdot 10^{-6}$ или $8.4 \cdot 10^{-6}$, т. е. почти в 10 000 раз больше, чем константа диссоциации борной кислоты. Влияние маннита или глицерина на кривую нейтрализации борной кислоты было изучено Лимптом и Гильдебрандом. Фокс и Гауге нашли, что маннито-борной кислоте соответствует формула $C_6H_{15}O_8B$, на основании определения молекулярного веса. Согласно Безекен в основе строения таких комплексных кислот лежит кольцевая структура.

Для достижения лучших результатов при титровании борной кислоты Иоргенсен рекомендует применение двух индикаторов, например, метилрот и фенол фталеин. При этом вначале с метилротом нейтрализуются только сильные кислоты или основания, в зависимости от реакции раствора, в пределах $pH = 4.2$ (при ацедометрии) и $pH = 6.3$ (при алкалометрии). Борная же кислота при этом, как чрезвычайно слабая, не титруется, так как не попадает в этот интервал. Добавление многоатомного спирта — маннита, глицерина, повышая константу диссоциации борной кислоты, дает возможность фактически полностью оттитровать борную кислоту с фенолфталеином или фенолротом. В то время, как крепкие кислоты не мешают определению борной кислоты, слабые кислоты (угольная, кремневая, фосфорная) оказывают неблагоприятное действие. При сравнении констант диссоциации угольной, фосфорной, кремневой кислот с борной кислотой ясно видно их большое сходство как слабых кислот, а отсюда и невозможность точного титрометрического определения борной кислоты при совместном присутствии. Поэтому удаление слабых кислот является необходимым условием, особенно при микроопределениях B.

При разработке своего метода для определения малых количеств бора в морских организмах мы приняли во внимание объемные микрометоды, описанные в литературе: Бертран и Агулон, Шарер и Готшаль и Фут.

Вся методическая работа по определению малых количеств бора в морских организмах состояла из трех частей:

1. Подготовка морских организмов к анализу — озоление.

2. Отделение борной кислоты от других элементов, мешающих титрованию: H_2CO_3, H_2SiO_3, H_3PO_4, Al, Fe.

3. Микротитрование борной кислоты.

Для этого, прежде всего, мы проверили точность титрования борной ки-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

слоты с двумя индикаторами: метилротом (pH = 4.2—6.3) и фенолротом (pH = 6.8—8) с раствором едкого бария на чистых реактивах. В качестве комплексообразователя мы применяли маннит, который, как указывают некоторые авторы, более пригоден для этой цели. Лучше проводить титрование, пользуясь стандартным буферным раствором Мак-Ильвена. Борная кислота, как очень слабая, при титровании щелочью в отсутствие маннита с индикатором метилротом полностью остается в свободном состоянии, с индикатором же фенолротом нейтрализуется небольшое количество, в первом случае при pH = 7.6 около 12%, а во втором случае и еще меньше, и заканчивается титрование в первом случае при pH точно = 7.6, а во втором случае при pH около 7.6, т. е. когда вся имеющаяся в растворе борная кислота практически оказывается нейтрализованной.

Бура для приготовления исходного раствора трижды перекристаллизовывалась из воды при температуре не выше 55° С[1] и высушивалась в индикаторе над расплывающимся бромистым натрием до постоянного веса. При таких условиях бура имеет состав $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Исходный 0.02 раствор буры содержал 1.9072 г буры в 500 мл воды без углекислоты. 1 мл 0.02 *n* буры содержит 0.4327 мг бора. Растворы $Ba(OH)_2$ 0.1 *n* и 0.02 *n* готовились следующим образом. Для приготовления двух литров 0.02 *n* $Ba(OH)_2$ брали 6.5 г кристаллического $Ba(OH)_2$ + 20 г $BaCl_2$[2] и 2 л воды без углекислоты, помещали в склянку, закрывали пробкой и взбалтывали до тех пор, пока на дне ее оставался только нерастворимый легкий порошок $BaCO_3$. Раствор оставлялся на два дня, сливался сифоном[3] в колбу и кипятился в течение 1.5—2 час. на водяной бане при непрерывном пропускании через раствор воздуха без углекислоты, для чего достаточно двух колонок Фрезениуса с кусками твердой щелочи и пемзы, смоченной раствором щелочи (1 : 1). Раствор оставляли на несколько часов, затем сливали сифоном в склянку, предварительно освобожденную от углекислоты, и соединяли наглухо с микробюреткой. 0.2% спиртовой раствор метилрота и 0.1% спиртовой раствор фенолрота готовились согласно указаниям Кольтгофа.

Стандартный буферный раствор по Мак-Ильвену состоял из 18.73 мл 0.2 молярного раствора $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ и 1.27 мл 0.1 молярного раствора лимонной кислоты (pH — 7.6) и трех капель 0.1% фенолрота. Эту смесь помещали в эрленмейеровскую колбу и закрывали пробкой, снабженной трубкой с натронной известью. В таком состоянии раствор долгое время не меняет своего pH.

При проверке реактивов на чистоту мы обнаружили, что только маннит (он часто содержит свободную кислоту) в количестве 1 г при титровании в среднем потреблял 0.04 мл 0.02 *n* раствора $Ba(OH)_2$ = 0.009 мг бора, что и принимали во внимание при расчетах.

2. Титрование борной кислоты

В эрленмейеровской колбочке емкостью в 100 мл из микробюретки (с делениями до 0.01 мл) приливали различные количества 0.02 раствора буры, доводили дестиллированной водой до 10 мл, прибавляли одну каплю метилрота и нейтрализовали 5% раствором соляной кислоты, при этом происходило выделение свободной борной кислоты:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$

Добавляли еще некоторый избыток HCl (0.5 мл). Колбочки соединяли с обратным холодильником и раствор кипятили в течение 10 мин. для удаления угле-

---

[1] При температуре около 60° С выделяются из раствора гидрат $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ и $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ выше 60—65° С гидрат состава $Na_2B_4O_7 5H_2O$.

[2] $BaCl_2$ — нейтральная бариевая соль добавляется с целью уменьшения растворимости $BaCO_3$.

[3] Без доступа CO_2.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

кислоты. После чего колбу закрывали резиновой пробкой, снабженной двумя отверстиями: в одном находилась стеклянная трубочка с натронной известью, а в другом — резиновая пробка (в это отверстие во время титрования помещается носик микро или макробюреток). Таким образом проводили титрование при полном отсутствии углекислоты как в атмосфере, так и в растворе. И только после быстрого охлаждения под струей холодной воды начинали титрование. Сначала избыток соляной кислоты оттитровывали 0.1 n раствором $Ba(OH)_2$ по метилроту до появления оранжевой окраски, затем продолжали титровать 0.02 n раствором $Ba(OH)_2$ из микробюретки до появления первой желтой окраски. После этого прибавляли три капли фенолрота и продолжали титровать до появления первой розовой окраски (или до цвета стандарта), не исчезающей в течение 20 сек. Устанавливали микробюретку на полевой точке, быстро всыпали 1 г маннита в колбочку, немедленно закрывали и взбалтывали ее. Происходило образование маннито-борной кислоты:

$$C_6H_8(OH)_6 + H_3BO_3 = H[BO_2C_6H_8(OH)_6] + H_2O.$$

При наличии большого количества борной кислоты образующаяся маннито-борная кислота окрашивает раствор в розовый цвет. В присутствии же небольших количеств борной кислоты добавление маннита меняет розовую окраску раствора в желтую. После прибавления маннита продолжали и заканчивали титрование борной кислоты тем же раствором 0.02 n $Ba(OH)_2$ до появления первой розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 20 сек. или до цвета стандарта.

1 мл 0.02 n раствора $Ba(OH)_2$ соответствовал 0.2405 мг бора. Результаты, полученные при проверке точности метода титрования с двумя индикаторами, помещены в табл. 1.

Таблица 1

Проверка величины ошибки при титровании борной кислоты

Взято 0.02 n раствора буры, мл	Взято B, мг	Пошло $Ba(OH)_2$ 0.02 n раствора, мл	Найдено B, мг	Разница для B, мг	Ошибка, %
1	0.433	1.810	0.435	+0.002	+0.46
1	0.433	1.810	0.433	0.000	0
1	0.433	1.810	0.435	+0.002	+0.46
0.5	0.216	0.900	0.216	0.000	0
0.5	0.216	0.910	0.218	+0.002	+0.92
0.3	0.130	0.550	0.132	+0.002	—1.54
0.3	0.130	0.540	0.129	+0.001	—0.77
0.2	0.087	0.370	0 089	+0.002	+2.30
0.2	0.087	0.365	0.088	+0.001	+1.15
0.2	0.087	0.365	0.088	+0.001	+1.15
0.1	0.043	0.190	0.045	+0.002	+4.65
0.1	0.043	0.182	0.044	+0.001	+2.32
0.1	0.043	0.185	0.044	+0.001	+2.32
0.05	0.021	0.092	0.022	+0 001	+4.76
0.05	0.021	0.092	0.022	+0.001	+4.76

Во время проведения титрования борной кислоты мы установили:

1. Необходимость титровать раствор при возможно более низкой температуре для того, чтобы получить резкий переход окрасок индикатора и более точные результаты, в виду того, что устойчивость маннито-борной кислоты сильно понижается с возрастанием температуры, о чем уже указывали некоторые авторы.

Так, при титровании борной кислоты в горячем и холодном растворах в первом случае мы получили более низкие значения бора, чем во втором (см. табл. 2).

2. Необходимость кипячения раствора борной кислоты для удаления углекислоты в течение 10 мин. К этому заключению мы пришли на основании следующего опыта.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 2

Ошибка определения B при разных условиях титрования

Взято 0.02 н раствора буры, мл	Взято B, мг	Пошло $Ba(OH)_2$ 0.02, мл	Найдено B, мг	Разница B, мг	Ошибка, %	Условия титрования
1	0.433	1.70	0.409	—0.024	—5.54	Титруется горячий раствор без охлаждения
1	0.433	1.71	0.411	—0.022	—5.08	
1	0.433	1.80	0.433	0.000	0.00	Титруется холодный раствор, охлажденный струей холодной воды
1	0.433	1.81	0.435	+0.002	+0.46	
1	0.433	1.81	0.435	+0.002	+0.46	

Удаление углекислоты из борнокислого раствора: 1) нагреванием в течение различного времени, пользуясь обратным холодильником; 2) выдуванием углекислоты из раствора током воздуха, лишенного CO_2 без нагревания. Результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

Опыты с раствором, насыщенным CO_2

Взято B, мг	Добавлено насыщенного CO_2 раствора, мл	Условия удаления CO_2	Продолжительность удаления CO_2, мин.	Найдено B, мг	Ошибка, %
0.216	5	Кипячение	5	0.229	+ 6.02
0.216	5	»	5	0.221	+ 2.31
0.216	5	»	5	0.243	+12.50
0.216	5	»	10	0.214	— 0.92
0.216	5	»	10	0.214	— 0.92
0.216	5	Выдувание воздуха	30	0.307	+42.13
0.216	5	без CO_2	30	0.319	+47.68
0.216	5	Оставался стоять открытым на воздухе (кислая реакция)	10 дней	0.214	— 0.92

Раствор во всех случаях доводился дестиллированной водой без CO_2 до 10 мл, при чем как при кипячении в течение 5 мин., так и еще в большей степени при удалении CO_2 продуванием, процесс титрования протекает медленно, довольно долгое время не появляется устойчивая розовая окраска. Кипячение же раствора в течение 10 мин. дает хорошие результаты, что указывает на полное удаление CO_2 в этих условиях. Таким образом, найдены были условия для удаления одного из мешающих веществ при титровании. Но присутствие, например, Fe, Al, H_3PO_4, H_3SiO_3, также неблагоприятным образом влияют на титрование борной кислоты. Известно, что морские организмы, в которых нам приходилось определять бор, содержат все эти элементы.

3. Отделение борной кислоты от других элементов

Полное отделение борной кислоты от других веществ может быть достигнуто путем перегонки ее из кислого раствора с метиловым спиртом в виде метилбората. Принцип дестилляционного метода заключается в следующем. Борная кислота при взаимодействии с метиловым спиртом образует борнометиловый эфир, обладающий гораздо большей летучестью, чем борная кислота,

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightleftarrows BO_3(CH_3)_3 + 3H_2O.$$

Так, трехметиловый борат уже кипит при 65° под обыкновенным давлением, тогда как летучесть борной кислоты при температуре ниже 100° очень мала, но даже при этой температуре пары раствора содержат в 280 раз меньше борной

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

кислоты, чем раствор. Реакция этерификации идет очень медленно при обыкновенной температуре и значительно быстрее при повышении и является обратимой при наличии воды. Добавление обезвоживающих веществ (серной кислоты) увеличивает скорость реакции и доводит ее до конца, устраняя гидролиз эфира. Серная кислота еще играет и ту роль, как указывают P. jaulmes et G. Gallhac, что она повышает летучесть образовавшегося эфира и тем самым создает лучшие условия для полной отгонки борной кислоты. Этим методом перегонки давно и широко пользуются в аналитической химии. Так, впервые Гук, пользуясь уксусной кислотой и азотной, а Розенблат серной кислотой применили этот метод для количественного определения борной кислоты. Различные авторы применяют различные кислоты для этой цели: серную, уксусную, лимонную и др. Но большинство авторов употребляет серную кислоту, превосходство которой над фосфорной было показано Алькок. Мы также остановили свой выбор на серной кислоте. Необходимо отметить, что наличие воды не дает возможности полной отгонки борной кислоты не только потому, что она мешает течению реакции этерификации, а и потому, что в присутствии значительного количества воды выпадает кремневая кислота, которая абсорбирует заметное количество борной кислоты, и эту борную кислоту невозможно удалить даже многократной перегонкой. Поэтому большинство авторов обязательно удаляет воду перед отгонкой, одни путем выпаривания жидкости досуха, другие отгоняя воду, и только после этого прибавляют метиловый спирт.

В нашей работе мы пользовались относительно большим количеством метилового спирта и серной кислоты в целях наименьшего ограничения реакции этерификации и повышения скорости улетучивания борно-метилового эфира. Предварительно удаляли воду отгонкой и избегали употребления больших количеств щелочи в приемнике, чтобы не происходило увеличения ошибки за счет солей при титровании.

Мы провели проверку метода отгонки борно-метилового эфира, пользуясь перегонным аппаратом следующим образом. В круглодонную колбу, емкостью около 100 мл, прибавляли раствор буры и известным содержанием бора, доводили дистиллированной водой объем жидкости до 10 мл, прибавляли 1—2 капли метилрота и присоединяли колбу к маленькому холодильнику. В приемник — эрленмейеровскую колбу емкостью на 100 мл помещали 1 мл раствора едкого натра, одну каплю метилрота и присоединяли ее к аппарату посредством резиновой пробки, снабженной двумя трубками: одной от холодильника, а другой ведущей в предохранительную пробирку, содержащую 0.5 мл раствора едкого натра. После того, как прибор собран, осторожно по каплям через капельную воронку приливали к раствору 5 мл концентрированной серной кислоты и оставляли небольшое количество ее в капельной воронке. Далее реакционную смесь начинали медленно нагревать на песчаной бане до полного удаления воды, т. е. до появления тяжелых белых паров SO_3. Затем к вполне охлажденной реакционной смеси через ту же капельную воронку осторожно вливали 30 мл метилового спирта, жидкость хорошо перемешивали и, одновременно нагревая, начинали отгонку борно-метилового эфира в эрленмейеровскую колбу до появления белых тяжелых паров SO_3. После охлаждения раствора сначала отгоняли 20 мл и заканчивали перегонку с 10 мл метилового спирта в тот же приемник. Содержимое предохранительной пробирки переводили в приемник и отгоняли спирт на водяной бане с обыкновенным холодильником. После отгонки спирта раствор выпаривали досуха на водяной бане, прибавляли 10 мл воды и проводили титрование, как выше указано. Результаты приведены в табл. 4.

Во время проведения отгонки борно-метилового эфира было обнаружено:

1. Несмотря на отсутствие бора в реактивах (за исключением маннита 0.009 мг бора) при контрольном опыте отгонки чистых реактивов потреблялось в среднем 0.083 мл 0.02 Ba $(OH)_2$, что соответствовало 0.02 мг B. Если вычесть контроль на маннит, то получается величина, равная 0.011 мг B. Нахождение бора в отгонке происходит за счет выщелачивания его из стекла. Как известно,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

очень многие сорта стекол содержат бор как составную часть. Так, по данным Шулек и Ваштаг, иенское стекло колбы кьельдали содержит 7.64% B_2O_3, пирекс — 11.87% B_2O_3, а дюран — 12.83% B_2O_3. Мы специально выбрали для работы, как наиболее подходящее, стекло «Дружная Горка», в котором проводили всю работу, конечно, вводя соответствующую поправку «на стекло» при расчетах.

Таблица 4

Влияние отгонки метилового спирта на определение бора

Взято раствора буры, мл	Взято B, мг	Пошло 0.02 *n* раствора $Ba(OH)_2$ мл	Найдено B, мг	Разница, мг	Ошибка, %
1	0.433	1.815	0.436	+0.003	+0.92
1	0.433	1.805	0.434	+0.001	+0.23
1	0.433	1.815	0.436	+0.003	+0.92
1	0.433	1.835	0.441	+0.008	+1.84
1	0.433	1.840	0.442	+0.009	+2.07
1	0.433	1.785	0.429	−0.004	−0.92
1	0.433	1.795	0.431	−0.002	−0.46
0.3	0.130	0.530	0.127	−0.003	−2.30
0.3	0.130	0.550	0.132	0.002	−1.54
0.1	0.043	0.175	0.042	−0.001	−2.32
0.1	0.043	0.170	0.041	−0.002	−4.65
0.1	0.043	0.190	0.045	+0.002	+4.65

2. При проведении четвертой отгонки с 10 мл метилового спирта в среднем потреблялось 0.083 мл. 0.02 *n* $Ba(OH)_2$, столько же, сколько и при контрольном определении. Следовательно, нет необходимости проводить четвертую отгонку.

В виду того, что морские организмы, особенно скелетные части морских животных, содержат значительные количества окиси кальция (А. П. Виноградов, 1935, 1937, 1944) мы провели отгонку борной кислоты в присутствии окиси кальция. Результаты помещены в табл. 5. Из них видно, что в присутствии окиси кальция можно полностью отогнать борную кислоту трехкратной перегонкой.

Таблица 5

Влияние CaO на определение бора

Взято 0.02 *n* раствора буры, мл	Взято B, мг	Добавлено CaO, г	Найдено B, мг	Разница B, мг	Ошибка, %	Условия отгонки
0.51	0.220	1	0.223	+0.003	+1.36	отгонка
0.50	0.216	1	0.217	+0.001	+0.46	3 раза
0.50	0.216	1	0.218	+0.002	+0.96	(30+20+10 мл метилового спирта)

А поэтому во всей нашей работе мы пользовались трехкратной перегонкой.

Методом перегонки достигается полное отделение борной кислоты от кремневой, фосфорной кислот, железа, алюминия, которые мешают титрованию. Так, например, по данным C. Sumullanu et M. Botezatu, наличие в растворе при титровании железа и алюминия в количестве больше $5 \cdot 10^{-4}$% дает большие ошибки (+ 11%).

Фтор может лететь при перегонке. Поэтому мы занялись вопросом выяснения влияния фтора на титрование H_3BO_3 при работе с морскими организмами.

Фтор встречается в морских организмах порядка от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-5}$%,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

т. е. в одних случаях в 10 раз меньше, чем содержание в них бора, в других случаях — в 10 раз больше.

На основании этих данных мы экспериментально провели титрование H_3BO_3 при наличии фтора в равных количествах с бором и в 10 раз большем и установили, что наличие фтора порядка $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-2}$% F не оказывает влияния на титрование борной кислоты (см. табл. 6). Таким образом, фтор, который отгоняется из H_2SO_4 вместе с борометиловым эфиром, не мешает определению борной кислоты в морских организмах.

Таблица 6

Влияние фтора на титрование борной кислоты

Взято 0.02 *n* буры, мл	Взято B, мг	Добавлено F, мг	Пошло 0.01 *n* NaOH, мл	Найдено B, мг	Ошибка, мг	Ошибка, %
0.5	0.216	0	1.38	0.216	0	0
0.5	0.216	0	1.38	0.216	0	0
0.5	0.216	2.16	1.38	0.216	0	0
0.5	0.216	2.16	1.40	0.219	+0.003	+1.39
0.5	0.216	0.216	1.381	0.2161	0	0
0.5	0.216	0.216	1.385	0.2168	+0.0008	+0.37
0.5	0.216	2.16	1.380	0.216	0	0
0.3	0.130	0.00	0.84	0.131	+0.001	+0.77
0.3	0.130	0	0.83	0.130	0	0
0.3	0.130	0.13	0.845	0.132	+0.002	1.54
0.3	0.130	0.13	0.840	0.131	+0.001	+0.77
0.3	0.130	1.30	0.83	0.130	0	0
0.3	0.130	1.30	0.83	0.130	0	0
0.2	0.087	0	0.56	0.088	+0.001	+1.15
0.2	0.087	0	0.57	0.089	+0.002	+2.30
0.2	0.087	0	0.56	0.088	+0.001	+1.15
0.2	0.097	0.087	0.56	0.088	+0.001	+1.15
0.2	0.087	0.087	0.56	0.088	+0.001	+1.15
0.2	0.087	0.87	0.57	0.089	+0.002	+2.30
0.2	0.087	0.87	0.56	0.088	+0.001	+1.15

Примечание. 1 мл 0.01 *n* NaOH соответствует 0.1565 мг B.

4. Подготовка морских организмов к анализу (озоление)

Для выяснения лучших условий сжигания с точки зрения наименьшей затраты времени и создания наиболее благоприятных условий при дальнейшей отгонке борно-метилового эфира было проведено сжигание морских организмов с различными веществами, а именно — с окисью кальция, с содой и едким натром. Озоление проводилось следующим образом: в железный тигель емкостью 50 мл помещали 2 г морского растительного вещества, прибавляли 1 г окиси кальция — в первом случае, соды — во втором случае и едкого натра — в третьем случае и проводили сравнительное сжигание. Во всех случаях после прибавления щелочей добавляли дестиллированную воду и оставляли тигель на ночь для равномерного и полного распределения щелочи во всем материале. После высушивания в термостате или на песчаной бане (слабый нагрев) начинали озолять сначала на горелке при слабом пламени, а затем в муфеле при температуре не выше темнокрасного каления — 550°. Если сжигание протекает медленно, и остаются кусочки угля, к охлажденной золе прибавляют 5—10 мл воды и вновь после подсушивания прокаливают до полного озоления. Золу переносят в перегонную круглодонную колбу и ополаскивают тигель по возможности малым количеством воды. Отгонку проводили, как выше указано. В результате работы мы пришли к тому заключению, что для целей сжигания лучше всего применять едкий натр, в присутствии которого и сжигание идет быстрее, и отгонка протекает лучше, чем при применении соды и окиси кальция. Поэтому в дальнейшей работе мы пользовались

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

для целей сжигания раствором едкого натра (1 : 1) и для избежания выщелачивания им кремневой кислоты из стекла, всегда готовили раствор свежим.

С целью применения этого объемного метода к морским организмам мы провели определение борной кислоты вышеуказанным методом на морском материале (*Echinodermata*— иглокожие) с добавлением и без добавления бора.

Результаты приведены в табл. 7. На основании данных табл. 2, 6; 9, 10 установлено, что объемный метод определения борной кислоты позволяет определять бор в количествах от $n \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ г бора в абсолютных количествах при средней ошибке 2% и максимальной ошибке 5% на границе тех концентраций, с которыми мы работали. Причем, как показал опыт, величина поправки $= 2 \cdot 10^{-5}$ г, поэтому, если не работать на пределе, то величина относительной ошибки $\pm$ 2%. Следовательно, этот метод является пригодным для определения бора в морских организмах, в которых, по литературным данным, встречается от 10^{-3} до 10^{-4}% B на сухой вес и в очень редких случаях 10^{-5} и 10^{-6}% B.

Бор в водах морей, рек и озер определялся по методу Foot (1932), по которому работала и Н. В. Тагеева (1935), с той только разницей, что при титровании мы пользовались 0.01 *n* раствором едкого натра и микробюреткой, дающей возможность определять бор в абсолютных количествах от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ г бора со средней ошибкой 1.22% и пределом ошибок около 5%.

Таблица 7

Опыты определения B в организмах с добавкой B

Наименование морских организмов	г сух. вес	B, мг	B добавленный, мг		Ошибка, %
			вычисл.	найден.	
Echindermata (морские ежи)	2.0323	0.0780	0.259	0.254	—1.93
»	2.0323	0.0780	0.259	0.264	+1.89
»	2.0372	0.0788	0.264	0.268	—2.27
»	2.0372	0.0788	0.264	0.259	—1.89

III. ИСТОРИЯ НАХОЖДЕНИЯ БОРА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Первые качественные определения бора в морской воде были произведены Veatch и Forchhammer. В 1857 г. J. A. Veatch обратил внимание на существование борной кислоты в морской воде Тихого океана. Впервые он качественно обнаружил борную кислоту в воде залива Санто-Барбаре и впоследствии нашел бор в воде вдоль побережья Сант-Диаго до пролива Фука. Он указывает на то, что содержание бора в морской воде значительно меняется в зависимости от местности: уменьшается по направлению к северу, возрастает по направлению к югу, повидимому, достигает максимума около Сан-Диаго. Он нашел бор в воде, взятой на расстоянии, превышающем 30—40 миль к западу от Сан-Франциско и к югу от берега Гольдон-Гейд. Veatch решил, что в определенных местностях бор вносится в море из подводных вулканических источников. Немного позднее, в 1864 г., Форххаммер отметил присутствие борной кислоты в морской воде около Копенгагена к югу около Геттегатского залива (Балтийское море). При помощи пламени спирта и куркумовой бумаги ему удалось установить, что борная кислота присутствует в воде моря.

Что же касается количественного определения, то Дьелафе в 1877 г. указывает на то, что вода из Средиземного моря содержит самое меньшее 0.2 г B на куб. м или 0.0002 г бора, равное 0.2 мг. B на литр, или $2 \cdot 10^{-5}$% B. Дьелафе высказал гипотезу относительно существования борной кислоты во всех морских водах.

В 1882 г. Дьелафе нашел бор в образцах воды из Каспийского моря,

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Индийского океана, Красного моря, Суэцкого канала и Атлантического океана и Мертвого моря. Он, таким образом, первый доказал, что бор очень широко распространен в морях. В 1914 г. Бертран и Агулон нашли путем количественного химического анализа (колориметрический метод с куркумовой бумагой) 56.3 мг борной кислоты на 1 л воды, взятой из Средиземного моря, что дает $9.85 \cdot 10^{-4}$% B. В 1931 г. С. Скоффилд нашел $4.0 \cdot 10^{-4}$% B в образцах морской воды, собранной в центральном районе Атлантического океана. В 1932 г. Гольдшмидт и Петерс исследовали три пробы воды. Первая проба — поверхностная вода из Атлантического океана, вторая — глубинная вода из Irminger See, третья проба — воды Северного моря. Эти пробы дали содержание солей 0.1% B_2O_3, соответствующее около 30 г B_2O_3 на 1 м³ морской воды или $9.32 \cdot 10^{-4}$% B. Гольдшмидт и Петерс определяли бор спектроскопическим методом, который не дает абсолютно точных количеств, но при определении можно говорить, что содержание солей B_2O_3 лежит между 0.05 и 0.2%. Его результаты хорошо совпадают с результатами Бертрана и Агулона. В 1932 г. Фут определил содержание бора в образце морской воды из Вентура, Калифорния (Тихий океан) и нашел бора 4.27 частей на 1 000 000, т. е. $4.27 \cdot 10^{-4}$% B. В 1933 г. Моберг и Хардинг электрометрическим методом титрования по Вильякоксу произвели анализ 50 образцов морской воды, полученной из различных глубин от поверхности до 500 м около La Jolla и до 3.200 м около Гавайских островов и с поверхности в некоторых других местностях. Образцы преимущественно взяты в Тихом океане, включая Северную Калифорнию — Тортугас и Флорида. В этих образцах содержание бора колеблется от 4.30 до 4.80 мг на кг, в среднем приблизительно 4.50 мг или $4.5 \cdot 10^{-4}$%. Это колебание соответствует очень точно колебанию содержания солей в морской воде, среднее соотношение между бором и галоидами $2.39 \cdot 10^{-4}$. В 1933 г. Бух дает ряд определений бора в морской воде титрометрическим методом.

В 1934 г. Тагеева, Цейтлин и Морозова определили бор в одной пробе морской воды = $3.90 \cdot 10^{-4}$%.

В 1935 г. Ракестров и Манке приводили определение бора в воде на побережье Атлантического океана. Применялся метод электрометрического титрования по Вильякоксу. Определение бора проводилось в образцах воды с различных глубин восьми станций вдоль Атлантического побережья в пределах зоны плавания около Вуде-Холл. Эти станции могут быть разделены на две группы: № 1731, 1732, 1734 и 1739 от Южного мыса Год в направлении к Бермуде, где вода, главным образом, южного происхождения, и морского залива Ламанш, в котором вода, главным образом, северного происхождения. В среднем, концентрация бора в 39 образцах из южных станций и в 36 образцах из северных станций одинакова и составляет 4.73 мг/кг для южных станций или $4.73 \cdot 10^{-4}$% B и 4.75 мг/кг для северных станций или $4.75 \cdot 10^{-4}$% B, что хорошо согласуется со средним числом $4.5 \cdot 10^{-4}$ B, найденными Мобергом и Хардингом. В среднем отношении хлора к бору в южных станциях было

Таблица 8

Пример распределения B (в Атлантическом океане) по вертикали (по Ракестрову)

Место взятия пробы	Глубина, м	B %	B/Cl
Южный мыс Год в направлении к Бермуде, 39°27′N, 68°38′E	0	$5.07 \cdot 10^{-4}$	$2.54 \cdot 10^{-4}$
	50	$5.01 \cdot 10^{-4}$	$2.43 \cdot 10^{-4}$
	175	$4.76 \cdot 10^{-4}$	$2.36 \cdot 10^{-4}$
	365	$4.72 \cdot 10^{-4}$	$2.34 \cdot 10^{-4}$
	550	$4.61 \cdot 10^{-4}$	$2.29 \cdot 10^{-4}$
	4550	$4.48 \cdot 10^{-4}$	$2.32 \cdot 10^{-4}$
	2000	$4.66 \cdot 10^{-4}$	$2.41 \cdot 10^{-4}$
	3500	$4.47 \cdot 10^{-4}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

найдено $2.40 \cdot 10^{-4}$, почти тождественно с $2.39 \cdot 10^{-4}$, найденных Мобергом и Хардингом (1933). В северных станциях отношение бора к хлору равнялось $2.55 \cdot 10^{-4}$. Авторы не нашли заметного изменения в содержании бора в вертикальном разрезе от поверхности до двух тысяч метров (табл. 8).

В 1937 г. в Биогеохимической лаборатории определили бор в воде Черного моря $2.74 \cdot 10^{-4}\%$ B.

В 1938 г. Я. Игельерут, Томсон и Цвикер опубликовали статью о содержании бора в морской воде и морских организмах. Они же провели определение бора в 377 образцах морской воды из прибрежных вод Тихого океана. Эти образцы получались с разных глубин: а) северо-восточного берега Тихого океана, б) архипелага Сан-Джан около Вашингтона, в) проливов Пирсе и Портланд около Аляски. В двух местах (Харострейт около Вашингтона и в проливе Пирсе около Аляски) образцы взяты с пяти глубин, через каждые два часа в течение 1—2 суток. Они получили в среднем $4.16 \cdot 10^{-4}\%$ B в воде.

В 1944 г. А. П. Виноградов подробно рассмотрел геохимию бора в море.

IV. ИСТОРИЯ НАХОЖДЕНИЯ БОРА В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ

О нахождении бора в морских организмах стало известно почти одновременно с открытием бора в морской воде. В 1864 г. проф. Г. Форххаммер, обнаружив присутствие борной кислоты в морской воде, сделал правильное предположение о возможности существования ее в морских организмах. Ему удалось качественно ясно установить при помощи пламени спирта и куркумовой бумаги наличие бора в морских растениях: в водоросли *Fucus vesiculosus* и *Zostera marina*, причем им было указано, что вторая более богата бором, чем первая. Несмотря на то, что бор был открыт в морских растениях почти 80 лет тому назад, до настоящего времени никто не занимался систематическим определением его в них, и данные о его содержании носили случайный характер.

Хоттер указывает, что в 1890 г. уже с достоверностью было доказано наличие борной кислоты в морских растениях: в *Fucus vesiculosus* и *Zostera marina*. Указание о качественном нахождении бора в водорослях имеется у Невель и Мак Колюм (при помощи спектроскопического анализа). Первые количественные определения бора провел М. Х. Же в 1896 г.; он нашел бор в значительных количествах в *Fucus serratus* и *Laminaria saccharina* порядка $10^{-2}\%$ на сухой вес. В 1910 г. Агулон определил бор в двух водорослях, а спустя 16 лет Частон, Чампан и Линден нашли бор, как нормальную составную часть в морских водорослях, порядка $10^{-2}\%$. Дальнейшие наблюдения Гольдшмидта и Петерса и Игельерута, Томсона и Цвикера показали также высокое содержание бора в водорослях.

Вопрос о нахождении бора в морских животных возник немного позже, чем для растений, но зато разрешение его носило более систематический характер. Как нам известно, первые указания о количественном содержании бора в морских животных были даны Бертраном и Агулоном в 1910 г. Они обратили внимание на относительно высокое содержание бора в моллюсках — от 1.10^{-4} до $1.10^{-2}\%$ на сухой вес в мягких частях. В 1932 г. Гольдшмидт и Петерс дают несколько определений в створках раковин, порядка 10^{-4} на сухой вес, а в 1938 г. Игельерут, Томсон и Цвикер нашли бор в раковинах значительно больше, чем было обнаружено Гольдшмидтом, — порядка $10^{-2}\%$ на сухой вес.

Первые систематические изучения содержания бора в морских животных принадлежат Бертрану и Агулону, которые определяли бор не в целом организме, а в различных его органах и нашли, что морские животные более богаты бором (порядок 10^{-4} — 10^{-3} и даже 10^{-2} B на сухой вес и в редких случаях — 10^{-5} и $10^{-6}\%$ бора), чем наземные животные (порядок 10^{-6}, 10^{-5} на сухой вес).

В 1932 г. Гольдшмидт и Петерс провели ряд определений бора в скелетных частях морских животных с целью выяснения,—накапливается ли бор в рифооб-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

разующих организмах (кораллах, известковых водорослях) и нашли, что в скелетном веществе современных кораллов больше бора (от 3.10^{-4} до 3.10^{-2}%), чем в ископаемых (палеозойских) кораллах (от $1.5 \cdot 10^{-4}$ до $1.5 \cdot 10^{-2}$% на сухой вес). Авторы предполагают, что некоторое обеднение бором у последних произошло вследствие выщелачивания его. Кроме того, они заметили, что известковые скелеты современных рифообразующих кораллов богаче бором (от 0.03 до $3 \cdot 10^{-4}$%), чем твердые части других морских животных, так, например, некоторые раковины моллюсков содержат 10^{-4} % B. Исключением из этого являются некоторые губки, которые показывают больше бора, чем скелеты современных кораллов.

Так, например, Гольдшмидт и Петерс в золе спонгинового скелета купальной губки нашли $1.5 \cdot 10^{-1}$% B, а в кремневом скелете другой губки *Aphrocallistus bocagei* $3 \cdot 10^{-2}$% B, некоторые же ископаемые кремневые губки содержат меньше бора — только $1.5 \cdot 10^{-3}$%. Позже, в 1938 г., Игельсрут, Томсон и Цвикер нашли $1.87 \cdot 10^{-1}$% B на сухой вес в *Hydrocorallinae* в 10 раз больше, чем содержат морские водоросли, т. е. в некоторых случаях кораллы содержат больше бора, чем губки, и даже больше, чем водоросли.

Кроме того, Бертран и Агулон первые открыли бор в иглокожих (Echinodermata) порядка $n \cdot 10^{-3}$% B на сухое вещество или $n \cdot 10^{-4}$% B на живое вещество, а в 1932 г. Гольдшмидт и Петерс нашли в скелетах *Echinus esculentus* $3 \cdot 10^{-3}$% B.

На основании литературных данных можно заключить, что бор довольно широко распространен в морских растениях и животных.

V. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

1. Бор в воде морей

Мы произвели количественные определения бора в водах Баренцового, Карского, Черного, Азовского морей, что дало от $4.41 \cdot 10^{-4}$% до $1.50 \cdot 10^{-4}$% B. Результаты помещены в табл. 9.

Таблица 9

Содержание B в морской воде

Место сбора	Дата сбора	B, %	Примечание
Японское море (около Русского острова)	—	$4.41 \cdot 10^{-4}$	
Баренцово море (Прибрежная проба, против входа в губу Ярмышную)	Осень 1938 г.	$4.11 \cdot 10^{-4}$	Сбор Г. Г. Бергман
Баренцово море (35 миль от берега на север э/с. «акад. Бэр»)	То же	$4.08 \cdot 10^{-4}$	
Баренцово море	—	$3.81 \cdot 10^{-4}$	
Карское море	—	$3.61 \cdot 10^{-4}$	
Черное море (около Евпатории)	—	$2.43 \cdot 10^{-4}$	
Черное море	—	$2.23 \cdot 10^{-4}$	
Черное море (у Карадагской биологической станции. Открытое море. Глуб. 0 м)	22/VI 1939 г.	$2.25 \cdot 10^{-4}$	
Азовское море	—	$1.50 \cdot 10^{-4}$	

Соотношения между элементами в морской воде остаются всегда и везде одинаковы. Отсюда не следует, что состав солевой массы моря достиг известного равновесия и заметно не меняется, хотя в море постоянно вносятся новые вещества и постоянно из него выносятся. Новые работы, произведенные на всем протяжении мирового океана (Великом, Индийском, Атлантическом океанах, Ледовитых морях), подтвердили «закон Форххаммера». Солевая масса океана имеет почти постоянный и неизменный состав, и в нее входят определенные химические элементы. Этот основной закон Форххаммера подтвержда-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

ется не только постоянством макроэлементов в морской воде, как Cl, Na, O, Mg, Ca, K (по данным Ф. Кларке колебания которых не превышают одной декады), но и постоянством некоторых микроэлементов. Например, бор прекрасно подтверждает этот основной закон. Недавно ряд авторов — Моберг, Хардинг, Бух, Ваттенберг и др., сравнивая отношение бора к хлору в морской воде, получили совпадающие результаты.

Это постоянство (B/Cl) подтверждается и нашими данными для поверхностных вод Баренцова, Черного и Азовского морей (табл. 10).

Таблица 10

Отношение B/Cl в морской воде

Место сбора	Дата сбора	B, ‰	Cl, ‰	Отношение B : Cl
Баренцово море, против входа в губу Ярмышную	Осень 1938 г.	$4.11 \cdot 10^{-4}$	1.73	$2.37 \cdot 10^{-4}$
Баренцово море, в 35 милях от берега на север э/с. «акад. Бор»	» »	$4.08 \cdot 10^{-4}$	1.73	$2.35 \cdot 10^{-4}$
Черное море, около Евпатории	» »	$2.43 \cdot 10^{-4}$	1.01	$2.40 \cdot 10^{-4}$
Азовское море	» »	$1.50 \cdot 10^{-4}$	0.587	$2.55 \cdot 10^{-4}$

Наши данные хорошо согласуются с данными других авторов.

Величина B/Cl сохраняется не только для поверхностных вод, но и для вод с различных глубин, как видно из табл. 8 (по данным Ракестрова вертикальный разрез морской воды в Атлантическом океане). Это постоянство наблюдается в вертикальном разрезе и для воды Тихого океана: с поверхности до 700 и с 1000 до 2000 м глубины отношение бора к хлору колеблется от $2.38 \cdot 10^{-4}$ до $2.48 \cdot 10^{-4}$ и лишь в зоне от 800 до 1000 м глубины отношение бора к хлору — $2.48 \cdot 10^{-4}$—$2.70 \cdot 10^{-4}$. Эти результаты позволяют сделать вывод, что содержание бора в морской воде пропорционально содержанию хлора.

Таким образом, для воды в 35 ‰ (хлор равняется 19 ‰) содержание бора будет $4.65 \cdot 10^{-4}$%, по данным Буха, и очень близки к нашим данным для Японского и Баренцова морей.

Это содержание бора находится в морской воде частично в форме не диссоциированной борной кислоты, частично в форме его первичного иона H_2BO_3. Таким образом, можно сказать, что несмотря на тесную связь океана с бесчисленным количеством разнообразнейших явлений в биосфере, изменение содержания бора в морской воде значительно лишь только для концентрации раствора, но не для состава солевой массы. Весовые отношения между элементами, например B/Cl, почти везде остаются одинаковыми.

Наличие сравнительно большого количества бора в морской воде ($4.02 \cdot 10^{-4}$%) естественно оказывает большое влияние на гидрохимические условия моря. Роль бора, как буфера, т. е. роль в регулировании концентрации водородных ионов в морской воде, имеет большое значение. Морские растения, для которых морская вода является «почвенным раствором», выбирают из нее нужные им для жизни химические элементы (в том числе и бор) в других соотношениях, чем состав солевой массы, и этим, в конце концов, совершают огромную геохимическую работу в земной коре.

2. Бор в больших соленых озерах (Каспийском, Аральском морях и др.)

Наряду с определением бора в воде морей мы провели несколько определений бора как в больших озерах (Каспийском и Аральском морях), так и в обычных озерах Памира и Кавказа. И обнаружили, что содержание бора в них колеблется от $3.88 \cdot 10^{-3}$ до $1.33 \cdot 10^{-5}$% B (табл. 11).

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 11

Определение B в соленых озерах

Название озера	Дата сбора	B, %
Каспийское море в районе Баку в открытом море с корабля «Тральщик»	—	$2.95 \cdot 10^{-4}$
Каспийское море, Красноводский залив, придонные пробы, глубина 3.2 м	—	$3.47 \cdot 10^{-4}$
» 2.8 м	—	$3.39 \cdot 10^{-4}$
» 4.8—5 м	—	$3.21 \cdot 10^{-4}$
Аральское море	—	$2.10 \cdot 10^{-4}$
Памир, Ледяное озеро, восточный берег Кара-Куля, высота 4500 м	1937 г.	$1.33 \cdot 10^{-5}$
Восточный Памир, оз. Кара-Куль, недалеко от Ледяного озера	1937 г.	$2.05 \cdot 10^{-4}$
Оз. Сасы-Куль	1937 г.	$1.17 \cdot 10^{-3}$
1-е восточное озеро от Сасы-Куля	1937 г.	$0.84 \cdot 10^{-3}$
2-е восточное озеро от Сасы-Куля	1937 г.	$3.88 \cdot 10^{-3}$
Кавказ, оз. Б. Тамбукан	1937 г.	$1.32 \cdot 10^{-3}$
Оз. М. Тамбукан	1937 г.	$0.88 \cdot 10^{-3}$

Найденное нами количество бора в воде Каспийского моря в районе Баку несколько больше найденного в 1934 г. Тагеевой и Цейтлин ($1.5 \cdot 10^{-4}$% бора). Может быть это несколько высокое содержание объясняется тем, что Бакинский район обогащен бором за счет нефтяных вод. Данные о содержании бора в пробах Каспийского моря хорошо согласуются со средними данными Биогеохимической лаборатории — $3.8 \cdot 10^{-4}$% B (из 6 определений [1]).

Далее обнаружили, что Ледяное озеро, находящееся на высоте 4500 м (Восточный Памир), содержало незначительное количество бора ($1.33 \cdot 10^{-5}$%), в то время, как бессточные озера Сасы-Куль на Памире и озеро Большой Тамбукан на Северном Кавказе концентрируют, примерно, в два раза больше бора, чем содержит морская вода.

Для сравнения процессов, текущих в морской и озерной воде, мы проследили изменение содержания бора в озерной воде в зависимости от состава солевой массы и обнаружили иную картину, по сравнению с морской водой (табл. 12).

Таблица 12

Отношение бора к хлору в больших озерах (в %)

Место взятия пробы	B, %	C, %	B/Cl
Каспийское море, Красноводский залив, придонные пробы			
Глубина 3.2 м	$3.47 \cdot 10^{-4}$	$5.24 \cdot 10^{-1}$	$6.62 \cdot 10^{-4}$
» 2.8—3 м	$3.39 \cdot 10^{-4}$	$5.36 \cdot 10^{-1}$	$6.32 \cdot 10^{-4}$
» 4.8—5 м	$3.51 \cdot 10^{-4}$	$5.66 \cdot 10^{-1}$	$6.20 \cdot 10^{-4}$
Каспийское море около Баку	$2.86 \cdot 10^{-4}$	$5.20 \cdot 10^{-1}$	$5.50 \cdot 10^{-4}$
Аральское море	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$3.47 \cdot 10^{-1}$	$6.05 \cdot 10^{-4}$

В больших соленых озерах наблюдается повышение величины отношения бора к хлору, т. е. относительное увеличение его по сравнению с морской и океанической водой и некоторое уменьшение абсолютных количеств бора. Можно сделать предположение, что некоторое относительное обогащение бора в Каспийском море (около Баку) происходит за счет попадания богатых бором нефтяных вод. По данным С. Г. Цейтлин, 26 проб нефтяных вод из Бакинского района,

[1] Неопубликованные данные С. Г. Цейтлин.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

расположенного на берегу Каспийского моря, дали колебания бора от $1.64 \cdot 10^{-1}$ до $1.52 \cdot 10^{-3}$%. Из этих цифр видно, что нефтяные воды содержат бора в 10—1000 раз больше, чем морская вода. В пробах из Красноводского залива относительное увеличение бора возможно потому, что вода была взята придонная, над илом, который содержит бора в 10 раз больше, чем морская вода. В 1937 г. С. Г. Цейтлин нашла бор в 7 образцах выжатой иловой воды Каспийского моря, а именно, $4.36 \cdot 10^{-3}$% B, т. е. в 10 раз больше, чем в морской воде.

Таким образом, из табл. 12 видно, что воды больших озер показывают относительное увеличение содержания бора в зависимости от состава солевой массы. Здесь средняя величина отношения бора к хлору равна $6.13 \cdot 10^{-4}$, тогда как среднее отношение в морской воде из наших и литературных данных равно $2.41 \cdot 10^{-4}$. Это еще раз подчеркивает, что процессы, происходящие в воде морей и соленых озер, различны.

3. Бор в морских растениях

В морях и океанах наблюдается многообразнейшая флора и фауна. В основном все морские растения можно разбить на две группы. Верхние освещенные солнцем слои моря населены микроскопически малыми одноклеточными растениями, которые всю жизнь проводят во взвешенном состоянии, доходят до глубины 25—150 м и пассивно переносятся течениями. Закончив свой цикл развития, они отмирают и медленно погружаются в глубокие слои моря — это фитопланктон. Вторая группа — фитобентос — это растения, которые на подобие лугов и лесов покрывают дно морских водоемов. Глубина слоя морской воды, в которой наблюдается жизнь растений, различна. Она зависит больше всего от глубины проникновения лучей солнечного света в толщу воды. Так, например, в Черном море водоросли живут на глубине 80—90 метров и в редких случаях (*Cladophora*) встречаются на глубине 100—125 м, в Средиземном море они доходят до 120—130 м, у Мурманских берегов — до 200 м, а в Северном Ледовитом океане (у берегов Шпицбергена) опускаются до 300 м. Водоросли делятся на 4 большие группы: зеленые — *Chlorophyceae*, бурые — *Phaeophyceae*, красные (багрянки)— *Rhodophyceae* и сине-зеленые — *Cyanophyceae*. Водоросли, прикрепленные у берегов морей, располагаются в определенных зонах по вертикали. Зеленые водоросли занимают самый верхний горизонт осушной полосы [1] (литорали). Они легко переносят опреснение и даже большинство из них поселяется в море преимущественно в местах впадения рек, избегая поселяться на открытых морских берегах, в виду того, что они, в противоположность красным и бурым водорослям, хорошо переносят быстрые и резкие перемены солености, как, например, кладофора (*Cladophora*), ульва (*Ulva*), энтероморфа (*Enteromorpha*). Бурые водоросли являются главной массой растительности осушной полосы. В более низких горизонтах они постепенно исчезают и заменяются красными водорослями. Некоторые водоросли, как филлофора (*Phyllophora*), не переносят посторонних загрязнений (близость поселений в портах, бухтах) и поселяются в чистой воде открытого моря; другие же, наоборот, как порфира, ульва, не только выдерживают большое загрязнение воды, но и используют продукты распада для своего питания.

Роль водорослей в геохимических процессах океана велика. Масса живого вещества, принимая во внимание только прикрепляющиеся к различным твердым телам в море бурые, красные и зеленые водоросли, близко подходит к величине $n \cdot 10^{15}$ (по данным А. П. Виноградова). Они занимают общую площадь не менее $n \cdot 10^{11}$ кв. м. В среднем 1—5 кг водорослей занимают квадратный метр поверхности дна моря, занятый водорослями. В основном эти три группы водорослей распределяются в прибрежной зоне в больших количествах в северном полушарии, чем в южном, ввиду большой протяженности береговой линии. Известны Саргассовы поля в Атлантическом

[1] Часть морского берега, которая обсыхает во время отлива и снова покрывается водой во время прилива.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 13

Бор в водорослях (в %)

Название водорослей	Время и место сбора	B		
		в золе	на сух. вещ.	на живн. вещ.
Enteromorpha intestinalis	Баренцово море. Кольский залив, 1930—1933 г. . .	—	$2.05 \cdot 10^{-2}$	$5.99 \cdot 10^{-3}$
Ulva lactuca	Тихий океан, Калифорнийское побережье, 1930—1932	—	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$2.58 \cdot 10^{-3}$
Cladophora	Баренцово море, Мурманская биостанция, 30/VII 1929 г.	—	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$4.28 \cdot 10^{-3}$
Laminaria digitata		$9.56 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-2}$	$3.32 \cdot 10^{-3}$
Laminaria saccharina			$2.25 \cdot 10^{-2}$	$3.22 \cdot 10^{-3}$
Alaria esculenta	То же	—	$1.63 \cdot 10^{-2}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$
Fucus vesiculosis	Мурманская Екатерининская гавань, вход в Траловую бухту, 27/VII 1933 г.	$6.88 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$3.69 \cdot 10^{-3}$
Fucus serratus	То же, 30/VII 1933 г. . .	$6.46 \cdot 10^{-2}$	$1.70 \cdot 10^{-2}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$
Ascophyllum nodosum (*Fucus nodosum*)	Баренцово море, Мурманская биостанция 1929 г.	$6.10 \cdot 10^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$	$3.23 \cdot 10^{-3}$
Fucus inflatus	Баренцово море, Екатерининская гавань, 1933 г.	—	$2.05 \cdot 10^{-2}$	$4.095 \cdot 10^{-3}$
Macrocystis pyrifera	Тихий океан	—	$2.96 \cdot 10^{-2}$	$3.85 \cdot 10^{-3}$
Chorda filum	Баренцово море, Кольский залив, 1931 г.	—	$1.82 \cdot 10^{-2}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$
Alaria esculenta	Баренцово море, 1938 г. Дальние Зеленцы . . .	—	$1.82 \cdot 10^{-2}$	$3.10 \cdot 10^{-3}$
Rhodymenia palmata	Баренцово море, Кольский залив	$4.86 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-2}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$
Porphyra umbilicalus	Баренцово море, Дальние Зеленцы, 1938 г. . . .	—	$8.57 \cdot 10^{-2}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$
Bangia fuscapurpurea	То же	—	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$4.03 \cdot 10^{-3}$
Turnerella Pennyi	Кольский залив, Мурманская биостанция, 1936 г	—	$2.33 \cdot 10^{-2}$	—
Lithothamnium sp.		—	$2.97 \cdot 10^{-3}$	—

океане — поля огромного скопления некоторых видов бурых водорослей И такая масса водорослей непрерывно и постоянно, как и все другие организмы моря, совершают основной жизненный процесс, извлекая из морской воды всевозможные, необходимые для жизни вещества, в том числе и бор, главным образом из морской воды и в некоторых случаях из грунтов, с которыми соприкасаются органы прикрепления водорослей. Для выяснения количественной стороны этого вопроса мы провели первое систематическое определение бора в различных видах зеленых, бурых и красных водорослей. Результаты помещены в табл. 13. Из нее видно, что на берегах Баренцова моря и литоральной зоне, в которой преобладают виды бурых водорослей *Fucaceae-Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus*, *Fucus inflatus*, *Ascophyllum nodosum*, а также красных водорослей *Rhodymenia palmata*, в которых содержание бора колеблется от $2.05 \cdot 10^{-2}$ до $1.31 \cdot 10^{-2}$% B на сухой вес и от $4.09 \cdot 10^{-3}$ до

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 14

Бор в цветковых морских и озерных растениях (в %)

Название растения	Место сбора	B	
		на сух. вещ.	на живн. вещ.
Zostera marina L.	Черное море	$7.50 \cdot 10^{-2}$	—
Zostera nana	Каспийское море (озеро), Карагандинская бухта, 1/VIII 1935 г.	$9.12 \cdot 10^{-2}$	—
Ruppia spiralis	Каспийское море (озеро)	$2.13 \cdot 10^{-2}$	$3.20 \cdot 10^{-3}$

$2.01 \cdot 10^{-3}$% B на живой вес. В сублиторальной зоне от 0 до 10—15 м глубины (в высоких и средних широтах) находятся поля наиболее мощных современных водорослей *Laminariaceae* — *Laminaria saccharina*, *Laminaria digitata*, *Alaria esculenta*, которые содержат от $2.25 \cdot 10^{-2}$ до $1.63 \cdot 10^{-2}$% B на сухой вес и $3.32 \cdot 10^{-3}$ —$2.92 \cdot 10^{-3}$% B на живой вес. Огромные океанические водоросли, например, *Macrocystis pyrifera*, достигающие в длину 200—300 м, содержат бора $2.96 \cdot 10^{-2}$% на сухой и $3.85 \cdot 10^{-3}$% B на живой вес, *Ulva lactuca* содержит $1.17 \cdot 10^{-2}$% бора на сухой и $2.58 \cdot 10^{-3}$% на живой вес. Таким образом видно, что все три группы водорослей не обнаруживают резкой разницы в накоплении бора: зеленые содержат $2.05 \cdot 10^{-2}$—$1.17 \cdot 10^{-2}$% B, бурые $2.96 \cdot 10^{-2}$—$1.32 \cdot 10^{-2}$% и красные — $2.33 \cdot 10^{-2}$—$8.57 \cdot 10^{-3}$% на сухое вещество. Все проанализированные нами водоросли относятся к морским водорослям береговым и накапливают бор порядка $1 \cdot 10^{-3}$% на живой вес.

Единственная проанализированная нами водоросль *Chara hispida*, произрастающая в соленом озере (Каспийское море), показывает некоторое уменьшение содержания бора в 10 раз, а именно $3.36 \cdot 10^{-4}$% B на живой вес.

Мы провели первые количественные определения бора в высших морских и озерных растениях, которые по химическому составу напоминают некоторые водоросли, и обнаружили, что они содержат бора больше, чем водоросли, а именно от $9.12 \cdot 10^{-2}$ до $2.13 \cdot 10^{-2}$% B в среднем $6.27 \cdot 10^{-2}$% B (табл. 14).

Морские цветковые растения создают у берегов Черного и Средиземного морей, Каспийского озера и на Тихоокеанском побережье заросли морской травы. Так, например, проанализированная нами *Zostera marina*, произрастающая вдоль береговой полосы Черного моря, окруженной поясом скал от 0 до 20—30 м, покрывает зарослями травы ракушечниковый песок, расположенный у подножья скал. *Zostera*, отмирая, создает органический детрит грунта, обогащенный бором, который используется донным населением, как основной продукт питания. Интересно, что цветковые морские растения содержат большие количества бора, несмотря на то, что они произрастают в разных местах — в Черном море и в Каспийском озере.

Этот факт еще раз подтверждает то положение, что избирательная способность растений поглощать бор зависит не столько от почвы, сколько от вида растения.

Для сравнения содержания бора в морских и наземных растениях мы провели несколько определений в последних (см. табл. 15). На основании наших и литературных данных можно считать, что и морские растения содержат несколько больше бора, чем наземные. Так, наблюдаются колебания бора в наземных растениях от $2.3 \cdot 10^{-4}$ до $9.47 \cdot 10^{-3}$% на сухой вес, т. е. меньше, чем мы нашли в морских растениях.

Что касается формы существования бора в морских растениях, то можно предположить, что бор в них находится в виде сложных комплексных боро-органических соединений.

Как известно, борная кислота с солями органических оксикислот образует

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

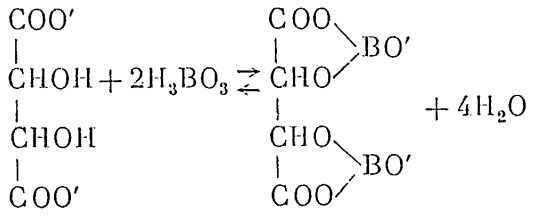
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 15

Бор в наземных растениях (в %)

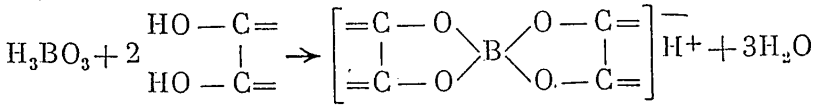
Название вида	Время и место сбора	Почва	Исследуемая часть	B	
				на сух. вещ.	на жив. вещ.
Artemisia maritima	Терско-Кумская полупустыня 150 км к В. от Прикумска и 0.5 км к Ю от совхоза Бакресс 9.VII 1936 г.	Засоленный серозем	Целое растение	$3.18 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$
Artemisia austriaca	То же	То же	Стебли	$3.15 \cdot 10^{-3}$	—
То же	» »	» »	Корни	$1.75 \cdot 10^{-3}$	—
Artemisia absinthium	Каменно-степная опытная станция, Таловая, Ворон. обл. Заповедник с 1832 г. 22/VII 1936 г.	Глинистый обыкновенный чернозем	Стебли	$1.7 \cdot 10^{-3}$	—
То же	То же	То же	Корни	$6.22 \cdot 10^{-4}$	—
Sempervivum ruthenicum	Староселье заповедник Академии Наук УССС	» »	Целое растение	$1.75 \cdot 10^{-3}$	$2.92 \cdot 10^{-4}$
Chondrilla juncea	То же	» »	Корни	$1.97 \cdot 10^{-3}$	—
То же	Таджикистан, Вахшский опорный пункт. Посадка весной 1934 г.	Гесносев на сероземе	Корни	$1.12 \cdot 10^{-3}$	—
То же	То же	» »	Стебли	$2.35 \cdot 10^{-3}$	—
Crepis tectorum	Терско-Кумская пустыня, 150 км к В от Прикумска и 0.5 км к Ю. от совхоза Бакресс	Засоленный серозем	Целое растение	$5.17 \cdot 10^{-3}$	$8.66 \cdot 10^{-4}$
Alhagi pseudalhagi	То же	То же	Стебли	$2.64 \cdot 10^{-3}$	—
То же	» »	» »	Корни	$9.66 \cdot 10^{-4}$	—

комплексные соединения нейтрального характера. Так, например, винная кислота реагирует по следующему уравнению:



совершенно таким же образом ведут себя цитрат, лактат, салицилат и т. д.

Кроме того, борная кислота легко образует с многоатомными спиртами: глицерином, маннитом, глюкозой, фруктозой и другими комплексные кислоты.



Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

А так как в некоторых водорослях, как *Laminaria saccharina* и *Laminaria flexicaulis* Рикард (1931) обнаружил маннит в количестве от 2.3 до 25.7%, то можно предположить, что бор в морских водорослях существует в виде комплексных соединений, при этом борная кислота, соединяясь с сахарами, образует стойкие в условиях организмов, при наличии интенсивных окислительно-восстановительных реакций, комплексные соединения. Так M. Levy и E. A. Doisy (1938) показали, что при определении сахаров в присутствии борной кислоты часть сахара не поддается определению. Это происходит ввиду образования стойкого комплексного соединения борной кислоты с сахарами, которое трудно окисляется.

4. Бор в морских животных

Исключительно богатая растительная жизнь верхних слоев моря дает возможность существования огромному и бесконечно разнообразному животному населению, которое получает белки и углеводы за счет водорослей. Одни животные питаются водорослями всю свою жизнь, другие только в определенные периоды жизни, третьи — хищники — пожирают своих соседей или питаются частицами мертвых организмов и бактериями. Многие животные организмы живут в море во взвешенном состоянии и не имеют специальных приспособлений для самостоятельного передвижения, пассивно переносятся течением. Размеры их чрезвычайно различны.

Мы провели серию определения бора в морских животных с целью выяснить, извлекают ли они из морской воды такое же большое количество бора, как морские растения, или наблюдается иная картина. Результаты помещены в табл. 16.

При анализе одного из видов обширного типа организмов *Vermes* (червей) — *Arenicola marina*, живущих в Баренцевом море, мы нашли в нем $2.11 \cdot 10^{-4}$% бора на сухой и $5.69 \cdot 10^{-5}$% B на живой вес.

Современные *Echinodermata* — иглокожие имеют известковый скелет из отдельных пластинок. Скелеты их часто встречаются в осадочных отложениях и нередко образуют породу.

По нашим данным, содержание бора в иглокожих колеблется от $5.67 \cdot 10^{-3}$ до $3.76 \cdot 10^{-3}$% B в сухом веществе и от $1.66 \cdot 10^{-3}$ до $4.76 \cdot 10^{-4}$% в живом.

Мы получили величины, очень близкие к найденным Бертрандом и Агуэлоном, и Гольдшмидтом, и Петерсом (от $2. 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}$% B на сух. и от $1.3 \cdot 10^{-4}$ до $2.9 \cdot 10^{-4}$% на живой вес).

Таким образом, намечается порядок содержания бора, близкий к $n \cdot 10^{-3}$% B на сухой вес, в среднем на основании полученных и имеющихся данных $3.7 \cdot 10^{-3}$% B на сухой вес и $8.62 \cdot 10^{-4}$% B на живой вес.

Моллюски (*Mollusca*) широко распространены в морях и по количеству видов являются одним из самых обширных типов беспозвоночных. Многочисленные морские хищники: рыбы, иглокожие и др. пожирают их тела (мягкие части).

Известны образования многочисленных известняков из их раковин, например, некоторых *Lamellibranchiata* и др. Кроме того, отдельные створки раковин часто встречаются в различных количествах в разнообразных отложениях.

Нами был обнаружен бор в мягких частях моллюска от $3.27 \cdot 10^{-3}$% до $1.55 \cdot 10^{-3}$% на сухой вес и от $6.53 \cdot 10^{-4}$ до $3.39 \cdot 10^{-4}$% на живой. Если сравнить наши данные с данными табл. 17, то можно предположить, что как мягкие части, так и раковины моллюска накапливают бор в различных количествах от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$%.

Мягкие части одних моллюсков содержат в 10—100 раз больше бора, а других в 4 раза меньше, чем морская вода. Раковины также содержат неодинаковое количество бора. Некоторые из них содержат примерно столько же, сколько морская вода, другие же концентрируют его в 100 раз больше, чем содержит морская вода; при этом из имеющихся аналитических данных

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Таблица 16

Бор в морских животных (в %)

Название животных	Время и место сбора	B	
		на сух. вещ.	на жив. вещ.
I. Vermes			
Arenicola marina	Баренцово море, Кольский залив, Мурманская биостанция, 27/VII 1929 г.	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$5.69 \cdot 10^{-5}$
II. Echinodermata			
Ophiura sarsii (целое)	Баренцово море, Кольский залив, 1932 г.	$5.53 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-3}$
Asterias rubens (целое)	Мурманская биостанция, 1929 г.	$3.76 \cdot 10^{-3}$	$4.76 \cdot 10^{-4}$
Cucumaria frondosa (целое)	Мурманская биостанция, Кольский залив, 20/VII 1929 г.	$5.67 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$
Echinus strongylocentrotus	То же	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$9.61 \cdot 10^{-4}$
Ophiopholus aculeata (целое)	Баренцово море, 1929 г. (лето)	$3.55 \cdot 10^{-3}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$
Gorgonocephalus sp. (целое)		$3.72 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$
III. Mollusca			
Mytilus edulis (тела)	Баренцово море, Кольский залив	$3.27 \cdot 10^{-3}$	$6.53 \cdot 10^{-4}$
Buccinum undatum (тела)	Баренцово море, Мурманская биостанция	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$3.39 \cdot 10^{-4}$
» » (яйца)		$1.34 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-4}$
IV. Crustacea			
Gammarus locusta	Кольский залив, Мурманская биостанция, 1930 г.	$7.14 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$
Astacus fluviatilis *	Пресноводная из-под Пскова	$3.13 \cdot 10^{-3}$	$9.03 \cdot 10^{-4}$
Balanus balanoides (внутренности)	Мурманская биостанция, Океанографический институт 17, 27/IX 1930 г.	$3.13 \cdot 10^{-4}$	$9.03 \cdot 10^{-4}$
		$1.86 \cdot 10^{-3}$	$2.43 \cdot 10^{-4}$
Calanus finmarchicus (рачковый планктон)	«Персей», лето 1929 г.	$7.16 \cdot 10^{-3}$	$9.52 \cdot 10^{-4}$
Ascidia (*Phallusia*) *obliqua*	Кольский залив	$4.10 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$
Рыбы			
Gadus aeglefinus (пикша)	Дальние Зеленцы, 1938 г . . .	$1.79 \cdot 10^{-4}$	$3.45 \cdot 10^{-4}$
Chipia parliqua и *L.* (сельдь)	То же	$3.02 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$
Gadus virens (сайда)	»	$6.32 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$
Gadus virens (сайда мальки)	»	$3.59 \cdot 10^{-3}$	$6.24 \cdot 10^{-4}$
Gadus morrhua (треска мальки)	»	$5.76 \cdot 10^{-3}$	$9.83 \cdot 10^{-4}$
Gadus morrhua (треска)	»	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$3.05 \cdot 10^{-5}$

можно подметить некоторую тенденцию к большему накоплению бора в раковинах, чем в мягких частях. Раковина *Cyprea* sp. содержит $8.65 \cdot 10^{-2}$% B, т. е. почти 10^{-1}%.

На основании этого можно предположить, что бо́льшая часть бора с раковинами оседает на дно моря и обогащает его, а меньшая часть бора в мягких частях переходит в воду морей.

Из класса *Arthropoda* встречаются в современных морях почти исключительно виды *Crustaceae*—ракообразных. Геохимическая роль их еще далеко не изучена. Правда, известно, что некоторые из них, как указывает А. П. Виноградов, образуют известняки (остракодовый известняк), а в частности *Trilobita* и другие *Meristomata* в свое время возможно сыграли определенную роль в образовании фосфатных отложений. Известны единственные количественные определения бора в *Crustaceae* Бертрана и Агулона, которые в тканях *Palinurus palaemon* обнаружили $1.13 \cdot 10^{-3}$% бора в сухом и $2.5 \cdot 10^{-4}$% в живом веществе.

* Речной рак—пресноводный!

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Мы нашли, что содержание бора в *Crustaceae* колеблется от $1.86 \cdot 10^{-3}$ до $7.16 \cdot 10^{-3}$% на сухой вес и от $2.43 \cdot 10^{-4}$ до $1.45 \cdot 10^{-3}$% на живой. Следовательно, намечается порядок содержания бора в *Crustaceae* близкий к $n \cdot 10^{-3}$% B на сухой и $n \cdot 10^{-4}$% бора на живой вес.

Морские рыбы — пикша, сельдь, сайда, треска, живущие в Баренцовом море, содержат бор порядка 10^{-4}—10^{-5}% на живой вес, причем наблюдается некоторое увеличение бора у молодых рыб, так, например, сайда-мальки содержат $6.24 \cdot 10^{-4}$% B, тогда как сайда $1.30 \cdot 10^{-4}$%, треска-мальки — $9.83 \cdot 10^{-4}$%, а треска взрослая — $3.05 \cdot 10^{-5}$% B на живой вес. Это повышенное содержание бора у молодых рыб, повидимому, можно объяснить тем, что бору принадлежит определенная биологическая роль на первых стадиях развития морских рыб.

Морские животные накапливают бора меньше, чем морские растения, порядка $n \cdot 10^{-4}$% B и только в двух случаях *Arenicola marina* и треска порядка $n \cdot 10^{-5}$% B на живой вес.

Интересно сопоставить цифры содержания бора в скелетных частях морских животных, в известняках, в морской воде, в известковых растениях и животных и проследить величину отношения бора к кальцию в них, с целью выяснить не сохраняется ли определенное постоянство отношений, т. е. не идет ли в морских известковых организмах накопление бора совместно с накоплением кальция (табл. 17).

Таблица 17

Отношение B : Ca в морских организмах (в %)

Название	B	Ca	B : Ca
Морская вода	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Известняки	$3.1 \cdot 10^{-4}$	40	$7.7 \cdot 10^{-6}$
Известковые морские растения			
Lithothamnium spec.	$2.97 \cdot 10^{-3}$	38.96	$8.7 \cdot 10^{-5}$
» *cristatum*	$1.50 \cdot 10^{-2}$	29.59	$5 \cdot 10^{-4}$
Echinodermata			
Echinus esculentus (скелет)	$3 \cdot 10^{-3}$	35.879	$8.36 \cdot 10^{-5}$
Asterias rubens (целое)	$3.76 \cdot 10^{-3}$	18.56	$2.02 \cdot 10^{-4}$
Asterias glacialis	$1 \cdot 10^{-3}$	15.47	$6.46 \cdot 10^{-8}$
Mollusca тела			
Mytilus edulis	$3.27 \cdot 10^{-3}$	1.49	$2.19 \cdot 10^{-3}$
Buccinum undatum	$1.55 \cdot 10^{-3}$	0.357	$4.33 \cdot 10^{-3}$
Раковины			
Nautilus pompilius	$5.4 \cdot 10^{-4}$	39.84	$1.35 \cdot 10^{-5}$
Spirula peronii	$2.7 \cdot 10^{-4}$	39.76	$6.79 \cdot 10^{-6}$
Pinna squamosa	$2.7 \cdot 10^{-4}$	38.30	$7.05 \cdot 10^{-6}$
Кораллы			
Porites clavaria (скелет)	$1.5 \cdot 10^{-2}$	39.44	$3.8 \cdot 10^{-4}$
Tubipora purpurea	$1.5 \cdot 10^{-2}$	34.25	$4.3 \cdot 10^{-4}$
Corallium rubrum	$1.5 \cdot 10^{-2}$	35.96	$4.17 \cdot 10^{-4}$
Hydrocorallina sp.	$1.87 \cdot 10^{-1}$	39.32	$4.76 \cdot 10^{-3}$

Из табл. 18 видно, что накопление бора в морских организмах не идет параллельно с накоплением кальция.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

VI. ОБМЕН МЕЖДУ МОРЕМ И СУШЕЙ

Моря и океаны, исключительно богатые жизнью, находятся в тесной связи с атмосферой и сушей, которые оказывают влияние не только на химию моря, но и на химию всей земной коры. В этом процессе большая роль принадлежит живому веществу, при изучении которого мы открываем новые закономерности в геохимической миграции бора в море.

Мы провели ряд определений бора в реках (табл. 18) и нашли, что содержание бора в них колеблется от $2 \cdot 10^{-5}$ до $3.8 \cdot 10^{-6}$%. Имеются указания и о большем содержании бора в реках, но это наблюдается в тех случаях, когда обогащение рек бором происходит за счет близлежащих богатых борных отложений. Так, например, река Firehola в Калифорнии, которая находится в тесном контакте с бор-содержащими минеральными источниками и бор-содержащими вулканическими парами, содержит $2 \cdot 10^{-4}$% B, а также р. Уил у Темирского моста (Урало-Эмбинский район), расположенная близ богатых борных озер, содержит $1.39 \cdot 10^{-4}$% B. Такое большое содержание бора в реках порядка $n \cdot 10^{-4}$% встречается в редких случаях и не характерно для обычных рек. Среднее содержание бора в реках, по А. П. Виноградову и нашим данным, значительно меньше и равно $n \cdot 10^{-6}$% бора. Интересно сопоставить количество бора в морях и реках, впадающих в эти моря (табл. 18 и 19).

Таблица 18

Содержание B в реках (в %)

Название рек	Место взятия пробы	B
Десна	Близ ст. Хотяково	$1 \cdot 10^{-5}$
Днепр	Близ ст. Староселье	$1 \cdot 10^{-5}$
Обь	Станция у дер. Брагино, 10 м от левого берега, 5/X 1935 г.	$9 \cdot 10^{-6}$
Тетерев	Близ ст. Тетерев	$9 \cdot 10^{-6}$
Белая	—	$1 \cdot 10^{-5}$
Б. Кокшага	Марийская область	$2 \cdot 10^{-5}$
Газимур	—	$5 \cdot 10^{-6}$
Подъемная	—	$4 \cdot 10^{-6}$
Куккисвок	—	$4 \cdot 10^{-6}$
Вудьявриок	1936 г.	$3 \cdot 10^{-6}$
Ланарская	Север, 1936 г.	$5 \cdot 10^{-6}$
Уров	У пос. Сивачи выше р. Сивачи	$6 \cdot 10^{-6}$
Клязьма	—	$6 \cdot 10^{-6}$
Кама	У Перми, правый берег 13/IX 1939 г.	$1 \cdot 10^{-5}$

Таблица 19

Содержание B в морях (в %)

Моря	B	Впадающие реки и притоки	B
Черное	$2.43 \cdot 10^{-4}$	Днепр	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Карское	$3.61 \cdot 10^{-4}$	Обь	$9.7 \cdot 10^{-6}$
Азовское	$1.50 \cdot 10^{-4}$	Дон	$1 \cdot 10^{-5}$ [1]
Каспийское	$2.95 \cdot 10^{-4}$	Кама	$1 \cdot 10^{-5}$ [2]
Аральское	$2.10 \cdot 10^{-4}$	Аму-Дарья	$6 \cdot 10^{-5}$ [2]

[1] По неопубликованным данным С. Г. Цейтлин.
[2] По данным Фейгельсон, Валишко и Бергман.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Основными, но не единственными процессами, уравновешивающими привнос реками бора в море, являются процессы, которые бор переводят в осадки дна моря и тем самым возвращают его на сушу. В этом процессе роль жизни огромна.

Морские организмы в процессе жизнедеятельности создают особые условия для геохимических процессов в гидросфере. Так, например, они тесно связаны с образованием морских осадков. С одной стороны, организмы изменяют осадки, с другой же стороны, осадки и условия, которые определяют характер осадков — морская вода, влияют на организмы. Морские организмы, по нашим данным, содержат значительные количества бора. Это должно отразиться на характере морских осадков. Так, анализируя ил из Кольского залива Баренцова моря, мы нашли в нем $3.79 \cdot 10^{-3}\%$ B. По данным Биогеохимической лаборатории, ил Черного моря содержит $3.3 \cdot 10^{-3}\%$ B, ил Баренцова моря содержит $3.87 \cdot 10^{-3}\%$ B.

Наши данные о содержании бора в иле хорошо согласуются с данными Гольдшмидта о содержании его в сером иле — $3.11 \cdot 10^{-3}$, голубой и бурый илы содержат больше бора: первый $1.55 \cdot 10^{-2}$ и второй $8.54 \cdot 10^{-2}\%$ B.

Из этих данных видно, что морской ил содержит в 10—100 раз больше бора, чем морская вода. Такое большое накопление его в илах происходит при помощи жизнедеятельности морских организмов, которые тем самым совершают огромную геохимическую работу в гидросфере.

Глинистые морские осадки, по данным Гольдшмидта (палеозойские), в среднем содержат еще больше бора ($3.1 \cdot 10^{-2}\%$). В соленосной глине морского происхождения из Страссфурта и Вицендурга Билъц и Маркус (Billz u. Marcus, 1911) нашли значения для бора, близкие к найденным Гольдшмидтом, а именно от $3.7 \cdot 10^{-2}$ до $10^{-3}\%$ B. Глина из месторождений калийных солей в Эльзасе по Bertrand содержала также значительные количества бора — от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Современные глинистые морские осадки содержат в среднем $2.64 \cdot 10^{-2}\%$ B, осадочные железные руды морского происхождения $1.1 \cdot 10^{-2}\%$. Глинистые же продукты выветривания не морского происхождения (боксит и каолин) содержат почти в 100 раз меньше бора ($2.3 \cdot 10^{-4}\%$). Этот факт говорит о том, что высокое содержание бора в глинистых морских осадках частично происходит за счет бора морской воды, а частично, возможно, в результате сноса бора органическим детритом. Этот вопрос требует специального изучения.

Из сказанного выше видно, что в осадочных породах бора больше, чем в магматических.

Большие количества бора ежегодно вносятся реками в моря и большие количества его уносятся из моря как глинистыми осадками, железными осадками, так и морскими организмами, которые после смерти опускаются на дно моря. Из морских осадков бор вновь может растворяться и поступать в море или же накапливаться в значительных количествах в бессточных областях. Таким путем образуются соленосные, богатые борной кислотой, отложения пустынных областей.

VII. ВЫВОДЫ

1. При выборе метода для определения малых количеств бора в морских организмах мы остановились на объемном микрометоде, разработанном в Биогеохимической лаборатории АН СССР, пользуясь отгонкой борнометилового эфира, с целью отделения бора от других веществ и проведения последующего титрования с двумя индикаторами. Для выяснения точности и чувствительности объемного метода была проведена проверка его как на чистых реактивах, так и на морском материале и попутно выяснены некоторые условия проведения титрования и отгонки с целью получения лучших результатов. Так, например, титрование маннитоборной кислоты разные авторы проводят в различных условиях. Одни титруют ее в горячем растворе, а дру-

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

гие в холодном. Мы занялись уточнением этого вопроса и пришли к заключению, что необходимо проводить титрование в холодном растворе, так как при более низкой температуре образуется более стойкое комплексное соединение маннитоборной кислоты, затем нашли наиболее благоприятные условия для удаления CO_2, выяснили, что окись кальция, находящаяся в больших количествах в морских организмах, не мешает отгонке борометилового эфира; наличие F порядка $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-4}\%$ не мешает определению бора. На основании проделанной методической работы можно считать, что метод объемного определения малых количеств бора в морских организмах дает возможность определять от $n \cdot 10^{-1}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ г бора в абсолютных количествах с пределом средней ошибки определения $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ г, что составляет максимальную ошибку около $\pm 5\%$ в области тех минимальных концентраций, в которых мы работали, а в среднем $\pm 2\%$ и может быть рекомендован для определения бора как в морских организмах, так и в наземных растениях.

Бор в водах морей, рек и озер определялся методом прямого титрования по Foot — Тагеевой, с двумя индикаторами, с применением при титровании вместо макробюретки — микробюретки, дающей возможность определять бор в абсолютных количествах от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ г бора со средней ошибкой 1.22% и максимальным пределом ошибок около 5%.

2. Для выяснения биогенной миграции бора в море и обмена его между морем и сушей мы исследовали 93 различных образца: 9 образцов вод, 12 — озер, 14 — рек, 45 — различных видов морских растений и животных, из Баренцова моря и 12 видов наземных растений.

3. Наши и литературные данные показывают, что бор является характерным элементом моря. В этом направлении был изучен бор в морях и океанах: Индийском, Тихом, Атлантическом океанах; в Средиземном, Балтийском, Красном, Баренцовом, Карском, Северном, Японском, Китайском, Черном и Азовском морях. Содержание бора в разных морях с разной соленостью различно и колеблется от $0.83 \cdot 10^{-4}$ до $9.32 \cdot 10^{-4}\%$ бора, а в среднем $= 4.02 \cdot 10^{-4}\%$ бора. Несмотря на то, что количество бора в морской воде различно, величина отношения бора к хлору (B/C) остается везде и всюду, как на поверхности, так и на различных глубинах, почти одинаковой, примерно $2.42 \cdot 10^{-4}$.

4. В больших соленых озерах — Каспийском, Аральском морях и обычных озерах Памира и Кавказа содержание бора колеблется от $3.88 \cdot 10^{-3}$ до $1.33 \cdot 10^{-5}\%$ B.

Воды больших соленых озер показывают относительное увеличение содержания бора по сравнению с морской и океанической водой, в зависимости от состава их солевой массы.

Это ясно видно из величины отношения бора к хлору в озерной воде, равной $6.13 \cdot 10^{-4}$, тогда как среднее отношение B/Cl в морской воде по нашим и литературным данным равно $2.42 \cdot 10^{-4}$.

Этот факт подтверждает положение, выдвинутое акад. В. И. Вернадским о том, что процессы, текущие в воде морей и соленых озерах—различны.

5. Морские организмы, с одной стороны, концентрируют бор в 10—200 раз больше, чем содержит морская вода, а с другой стороны, вероятно, принимают участие в обогащении детрита бором. Морские организмы оказываются более богатыми бором, чем растения и животные суши, обладают различной избирательной способностью накапливать бор и содержат его от $9.12 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}\%$ на сухой вес. Самые большие количества бора содержат цветковые морские растения *Zostera nana*—$9.12 \cdot 10^{-2}\%$ B и *Zostera marina* — $7.50 \cdot 10^{-2}\%$ B, затем по степени уменьшения накопления бора идут водоросли, содержащие $2.96 \cdot 10^{-2}$ — $2.97 \cdot 10^{-3}\%$ B, и, наконец, морские животные, содержащие $1.66 \cdot 10^{-3}$ — $1.50 \cdot 10^{-4}$ B, между тем как морской ил содержит $7.91 \cdot 10^{-3}\%$ B и осадочные породы — $2.32 \cdot 10^{-2}\%$ B.

6. Гидросфера находится в тесном взаимоотношении с атмосферой и сушей. В море и из моря постоянно приносятся и уносятся громадные количества вещества. Причем существует определенное подвижное равновесие между бором моря и суши. Это равновесие в основном регулируется двумя процессами:

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

1) Миграцией бора реками. Содержание бора в реках колеблется от $2 \cdot 10^{-4}$ до $3.18 \cdot 10^{-6}\%$ B.

2) Обратной миграцией бора из моря на сушу, которая происходит путем выделения его из морской воды и накопления в осадках дна моря. Так, илы содержат $7.9 \cdot 10^{-3}\%$ B, а осадочные породы $2.32 \cdot 10^{-2}\%$ B. В этих процессах принимают участие организмы. Что же касается выделения бора в виде солей при испарении, то настоящее время этот вопрос разработан школой академика Н. С. Курнакова. Мы этого вопроса здесь не касаемся.

7. В земной коре первоисточниками борных соединений являются, с одной стороны, магматические породы, а с другой стороны эманации вулканических и поствулканических процессов, которые образуют главную массу борных соединений в земной коре и вносят большие количества бора в море.

Бор, мигрируя в море, скопляется в значительных количествах в осадочных породах порядка $2.4 \cdot 10^{-2}$ г B, образуя месторождения вадозного происхождения и в результате процесса галогенеза отлагаются в виде многочисленных борных минералов.

Далее бор мигрирует в почву, поглощается наземными растениями, пресными водами, вновь уносится реками в моря и океаны, концентрируется морскими организмами, содержащими в 10—200 раз больше бора, чем содержит морская вода.

8. Изучение геохимии бора в море позволяет наметить некоторые пути к открытию новых месторождений бора.

Исключительно богатые бором осадочные породы и большие скопления бора в бессточных (пустынных) областях выдвигают вопрос о необходимости специального изучения как осадочных пород, так и бессточных областей. Такое изучение, начатое академиком Н. С. Курнаковым, имеет целью открыть новые месторождения бора, который имеет широкое и важное применение в различных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и медицине.

В заключение приношу глубокую благодарность академику В. И. Вернадскому и моему непосредственному руководителю доктору-профессору А. П. Виноградову за помощь и ценные указания при проведении мною настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

Agulhon. Ann. Inst. Pasteur, 1910, **24**, 323—329.
Alcock R. S. Analyst, 1937, **62**, 522.
Бабко Е. В. и Матвеева Т. В. Прикл. хим., 1936, 9, № 3, 540
Bertrand. Bull Soc. chim. [5], 1938, **5**, № 1, 69—72.
Bertrand G. et Agulhon. Bull. Soc. chim. [4], 7, 1910, 90—99, 125—130.
Bertrand G et Agulhon. C. R., 1912, 155, № 3, 248.
Bertrand G. et Agulhon. 1. C. R., 1913, 156, 732.
Bertrand G. et Agulhon. 2. C. R. 1913, 157, № 25, 1433—1436.
Bertrand G. et Agulhon. Bull. Soc chim. [4], 1914, **15**; 202.
Bertrand G. et Silberstein Z. C. R., 1939, **209**, 136.
Biltz u. Marcus E. Zs. anorgan. Chem., 1911, **72**, 302—312.
Boeseken. Ber. dtsch. chem. Ges., 1923, **56**, 2410.
Buch K. Conseil Intern. pour l'expl. de la mer, 1933, S, № 3, 309.
Цейтлин С. Г. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1939, **5**, 161—169.
Cook F. E. J. Agric. Research, 1916, **5**, № 19, 878—890.
Chapman A. Ch. a. Linden. Analyst, 1926, № 608, 563.
Crampton A Ber. dtsch. chem. Ges. 1889, **22**, 1072—1076.
Dieulafait Z. Ann chim. phys. 1877, **12**, 318—354.
Dieulafait Z. C. R 1882, **94**, 1352.
Dunn P., Charles H., Bloxam Z. Analyst, 1929, **54**, № 634, 28—29.
Фейгельсон И. Б., Валяшко М. Г., Берман А. Г. ДАН СССР, 1939, **22**, № 5 249—252.
Ферсман А. Е. Геохимия, т. I, 1939.
Foot F. I. Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 1932, **4**, 42.
Fox a. Gauge. Journ. chem. Soc. 1911, **99**, 1075.
Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie. 8 Aufl. Syst. № 13, Bor., 1926, 35—48.
Goldschmidt V. M. u. Peters Cl. Zur Geochemie des Bors. Nachr. Ges. Wiss zu Göttingen, 1932.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7

Forchhammer G. Philos. Transact. of the R. Soc. of London, 1864, 155, 203—262.
Gooch. Chem. Zentralbl. 1884, 23, 1183. Zs. anorg. Chem. 1898, 19, 426.
Hildebrand. J. Amer. Chem. Soc. 1913, 35, 860.
Hotter E. Die Landwirtschaftl. Versuchsstationen, 1890, 37, Heft 1, 437—458.
Jay M. H. Bull. Soc. chim. 1896, 15, 33—39.
Igelsrud I., Thomas G., Thompson a. Zwicker. Amer. J. of sc. 1938, 35, № 205, 47—63.
Levy M. a. Doisy E. A. J. biol. chem. 1928, 77, № 2, 733—751.
Lippmann C. Ber. 1888, 21, 3492.
Lohnis M. P. Analyst, 1936, 61, № 720, 202—203.
Mellor. Treatise of compreh. a. anorgan chem. Boron.
Moberg E. G. a. Harding M. Science, 1933, 77, № 2004, 510.
Назаренко В. А. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1937, 4, 265.
Rakestraw N. W. a. Mahncke H. E. Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 1935, 7, 425.
Picard P. Ann. Inst. Océanograph. Monaco, 1930, 8, № 2, 101.
Picard P. Bull. Soc. chim. biol. 1931, 13, 417—435.
Rosenbladt. Zs. analyt. Chem. 1887, 26, 18.
Schulek E. u. Vastagh G. Zs. analyt. Chem. 1913, 84, 167.
Schulek E. u. Vastagh. Zs. analyt. Chem. 1932, 87, 165.
Scofield C. S. a. Wilcox L. W. U. S. Dept. Agric. Techn. Bull., 1931, № 264, 66
Синякова С. И. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1939, 5, 151—159.
Stahl W. Zs. anal. Chem. 1935, 101, 342—356.
Тагеева Н. В. ЖПХ, 1935, 8, вып. 3, 528—535.
Тагеева Н. В., Цейтлин С. Г., Морозова А. И. ДАН СССР, 1934, 3, № 5, 360—364.
Твенхофел У. Х. Учение об образовании осадков, 1936, 262.
Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Изд. АН СССР. Лг. 1932, 51.
Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1935, 3, 124, 129, 190.
Виноградов А. П. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1937, 4, 24, 36, 165 и др.
Виноградов А. П. 1. Усп. химии, 1938, 7, вып. 5, 675 и 1944, вып. 1.
Виноградов А. П. 2. ДАН СССР, 1938, 18, 283. 1. Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, 1944, 6. 2. Усп. химии, 1944, вып. 1.
Вернадский В. И. История минералов земной коры, 1934, 2, ч. 1, вып. 2, 329.
Wilcox L. V. Ind. Chem. Anal. ed., 1932, 4, № 4, 38—39.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР № 2250

Технический редактор *О. В. Залышкина* Корректор *И. Н. Шкуратова*

А—05919. Издат. № 519. Тип. заказ № 999. Подп. к печ. 23/IX 1946 г. Формат бумаги 70×108 1/16. Печ. л. 15 3/4. Уч. издат. 27 1/4. Тираж 1 500.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2013/01/18 : CIA-RDP81-01043R001500030001-7